

U N I V E R S I D A D   N A C I O N A L   D E   L A   P L A T A  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

APLICACION DE LA TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES  
AL CALCULO DE  
LA ESTRUCTURA DE HIDROCARBUROS

- a) Métodos semiempíricos .
- b) Transferibilidad de los elementos de matriz de Fock

Trabajo de Tesis Doctoral presentado por  
DORA ANA JOSEFINA BARBIRIC

1988

Este trabajo fue desarrollado en la División Química Teórica del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, bajo la dirección del Prof. Dr. Eduardo A. Castro. De presente lo elevo a la consideración de las autoridades correspondientes, a fin de optar al título de Doctor en Ciencias Químicas (Orientación Fisicoquímica).

Deseo expresar mi agradecimiento al Prof. Dr. Eduardo A. Castro por haberme permitido integrar su grupo en el marco de libertad y atenta confianza que le son características, así como por su demostrada comprensión.

Al Dr. Alejandro J. Arvía, le agradezco el haber accedido a que llevara a cabo mi tarea en el INIFTA, digna institución de cuya di-rección es responsable.

A las autoridades de la CIC en el primerísimo comienzo de mi formación y luego a las del CONICET, les agradezco el otorgamiento de las becas que hicieron posible mi dedicación a esta labor.

A todos y cada uno de mis compañeros de grupo, les expreso mi más sentido reconocimiento por la permanente ayuda y aliento recibidos a lo largo de estos años.

## PREFACIO

La mecánica cuántica hace posible la obtención de una descripción completa de las propiedades electrónicas de sistemas moleculares, su estructura, reactividades, etc.. Sin embargo, las dificultades computacionales que se suscitan en general, al igual que la magnitud de la información que generan las funciones de onda de sistemas multielectrónicos, requieren el desarrollo de marcos conceptualmente integrales que permitan aplicar la teoría cuántica a sistemas químicos, en una forma racional desde el punto de vista fisicoquímico.

Es por eso que, lejos de consistir en un ejercicio estéril de matemática aplicada, el desarrollo de teorías cuánticas de estructura electrónica molecular, ha exigido una gran cantidad de imaginación y perceptividad químicas.

Sabido es que las teorías cuánticas se han desarrollado en dos sentidos: ab initio y semiempírico. El primero espera ofrecer una solución significativa a la ecuación electrónica de Schrödinger de un sistema molecular, a través de soluciones aproximadas de la misma y proporcionando resultados con una determinada precisión. Si las aproximaciones no resultan satisfactorias en cuanto a esa precisión lograda, se buscan nuevas aproximaciones que subsanen las discrepancias con un máximo de economía computacional.

El investigador semiempirista, en cambio, reniega del enorme esfuerzo computacional que el camino anterior demanda — muchas veces también estéril en lo que a ciertas propiedades del sistema se refiere — y recurre a todos los datos experimentales que permitan edificar una teoría de valencia que sea a la vez simple para implementar computacionalmente y suficientemente precisa para sus propósitos.

Es posible decir que las teorías semiempíricas son generadas por la intuición química y que adolecen del rigor y de la sistematización que caracterizan a las vías recorridas por los llamados "primeros principios". Naturalmente, no siendo la intuición química una sola y universal, diversos investigadores han proporcionado esquemas semiempíricos de los más variados, cada uno con su correspondiente acrónimo y su área específica de aplicación. Pero a pesar de los inconvenientes y/o de las críticas que se oponen, los semiempiristas permanecen en general impertérritos ante las aparentes contradiccio-



nes entre sus teorías y las ab initio, puesto que no ven en éstas semiempíricas, más que un arsenal que les permite abordar el análisis de problemas químicos, aspirando de paso a optimizar esos mismos recursos para mejorar finalmente el poder predictivo de sus teorías.

Por otra parte y como una expresión particular de los procedi--mientos semiempíricos - con miras a simplificar más aún la metodolo--gía involucrada-, se hallan en desarrollo técnicas que simulan el cálculo semiempírico de sistemas moleculares. Tales técnicas se ba--san, esencialmente, en el concepto de transferibilidad. Este concep--to que subyace en toda la química, se invoca generalmente bajo la de--nominación de "sentido químico".

Cuando se espera que una unión química dada sea en esencia la misma, independientemente de dónde se localice, cuando se identifica a un grupo funcional en todo un conjunto de moléculas distintas, asignándole una reactividad química y un espectro infrarrojo caracterís--ticos, cuando se acepta la aditividad de la energía de unión, del mo--mento dipolar o de los radios de unión covalente, etc., en todos es--tos casos, se cierne la idea de la transferibilidad en la naturaleza. Para el químico cuántico aun el uso de las funciones  $s$  y  $p$  deriva de la experiencia de que las soluciones a la ecuación de Schrödinger de un átomo unielectrónico, se evidencian como válidas cuando se las utiliza - o transfiere - para proveer una primera aproximación a la función de onda de un átomo  $N$ -electrónico o, más aún, cuando se las emplea para proponer una aproximación a las funciones de onda molecu--lares.

Para nosotros, precisamente, la transferibilidad representará una herramienta económica para construir funciones de onda de molécu--las de interés químico o también de sistemas de mayor tamaño. Esto se hace posible mediante la transferencia de elementos de la matriz de Fock entre moléculas semejantes, consistiendo en sólo una de las alternativas posibles, ya que asimismo podría optarse por la transfe--rencia de partes de una función de onda, como orbitales localizados, por ejemplo.

Esta metodología, en sus inicios, comprendía la transferencia de elementos de matriz obtenidos exclusivamente a partir de cálculos ab initio; recientemente, sin embargo, también se ha extendido con

éxito a elementos calculados semiempíricamente. Así, obtenido un conjunto de elementos de matriz seleccionados según el criterio aplicado en cada caso, se utilizan los mismos para construir en forma sintética la matriz de Fock de un nuevo sistema bajo análisis, estudiando entonces los resultados a los que dicha matriz conduce, luego de converger a los procedimientos cuánticos comunes a ambas vías -la ab initio y la semiempírica-, es decir, un eventual procedimiento autoconsistente y luego una diagonalización.

Nuestro trabajo, en particular, consiste en un estudio de aplicación de procedimientos semiempíricos relacionados con dos áreas:

- a) el empleo de las técnicas  $\omega$  (omega)
- b) la transferencia con carácter de parámetros, de los elementos de la matriz de Fock

a) En una primera etapa hemos trabajado, como indicamos, con las técnicas  $\omega$  : la homónima propiamente dicha y una de sus variantes, la técnica  $\omega$  biparamétrica mejorada, consecuente de la anterior y cuya mejora se debe a Castro y Fernández, de la entonces Sección y actual División Química Teórica del INIFTA. De esta forma, tras un breve estudio numérico de la primera de estas técnicas -la  $\omega$ -, referido a la convergencia de las poblaciones atómicas y energías orbitales a sus valores autoconsistentes, se ha aplicado la segunda, la ITPOT (del inglés, Improved Two-Parameter Omega Technique), al cálculo de momentos dipolares y longitudes de unión de algunos hidrocarburos. Los resultados obtenidos se discuten en cada caso.

b) En una segunda etapa, referida concretamente a la transferibilidad de los elementos de matriz de Fock, se ha trabajado en dos terrenos:

- i) el de la transferencia de elementos calculados a partir de una base ortogonal de orbitales localizados
- ii) en el de elementos obtenidos directamente por medio de métodos semiempíricos conocidos ( MNDO, MINDO/3 y CNDO/M ) y de muy difundida aplicación

En el primero de estos casos - caso i)-, se puso a prueba la eficiencia de un método propuesto anteriormente (también por Castro y Fernández), mediante el estudio de la calidad de la distribución de cargas que el método arroja, la reactividad química para la sustitución hidrogénica de hidrocarburos saturados (determinando el grado de correlación entre la energía de activación de Arrhenius y los coeficientes de orbitales moleculares no-ligantes) y, por último, las energías orbitales alcanzadas, comparándolas con los valores estrictamente autoconsistentes. En el segundo caso - caso ii)-, se ha estudiado la viabilidad de la transferencia de elementos de matriz promedio, entre moléculas homólogas de una familia de aromáticos, donde dichos elementos se definieron a partir de cálculos semiempíricos efectuados con las técnicas ya mencionadas, MNDO, MINDO/3 y CNDO/M. En este último, se analizaron las situaciones creadas cuando los parámetros usados eran promedios absolutos o algebraicos del conjunto generador.

El estudio de la transferibilidad de los elementos de matriz de Fock recién detallado, culminó con la obtención de diversos parámetros fisicoquímicos, a partir de las energías orbitales y los autovectores arrojados por la diagonalización de la matriz sintética. De esta forma, se han calculado los valores de la energía electrónica, la energía total, el momento dipolar, el potencial de ionización y la distribución de cargas, con el objeto de compararlos con los datos determinados por los cálculos semiempíricos puros. Los resultados se ofrecen siempre acompañados de la concerniente discusión.

Según nuestro criterio, un trabajo como el hasta aquí reseñado, no puede prescindir de una apropiada fundamentación teórica que permita justificar los caminos recorridos. Es por eso que, previo al informe de nuestra tarea específica, presentamos una revisión de varios conceptos cuánticos necesarios para una comprensión integral de la misma. Así, hemos revisto la aproximación orbital para la resolución de la ecuación de Schrödinger de sistemas moleculares, el método autoconsistente de Hartree-Fock, algunas bases teóricas para la propuesta de métodos semiempíricos y un análisis de diversos antecedentes de la aplicación de la transferibilidad a la matriz de Fock, sin dejar de referirnos a ciertas nociones sobre la localización de orbitales.

## CONTENIDO

### CAPITULO I - GENERALIDADES

I-1.	La ecuación de Schrödinger .....	1
I-2.	Unidades .....	5
I-3.	El principio variacional .....	6
I-4.	Representación matricial de la ecuación de Schrödinger .....	11

### CAPITULO II - LA APROXIMACION ORBITAL

II-1.	Introducción .....	13
II-2.	El spin y el principio de simetría .....	14
2.a	El spin electrónico .....	15
2.b	El principio de simetría .....	16
II-3.	La antisimetrización .....	19
II-4.	El determinante de Slater .....	21
II-5.	Teoría de Hartree-Fock .....	24
5.a	El método del campo autoconsistente .....	28
5.b	Restricciones en el modelo de Hartree-Fock .....	29
II-6.	El modelo restringido de Hartree-Fock .....	33
6.a	Estados de capa cerrada .....	34
6.b	Estados de capa abierta .....	38
II-7.	El teorema de Koopmans .....	42
II-8.	El momento dipolar .....	45
II-9.	La correlación electrónica .....	47
II-10.	Interacción configuracional .....	49

### CAPITULO III - LA REPRESENTACION DE LOS ORBITALES

III-1.	Formulación matricial de la teoría Hartree-Fock. ....	51
1.a	El método autoconsistente .....	54
III-2.	Orbitales atómicos .....	55
III-3.	El método OM-CLOA .....	59
III-4.	Orbitales moleculares tipo Slater .....	59
III-5.	Orbitales de tipo gaussiano .....	62

### CAPITULO IV - BASES TEORICAS PARA METODOS SEMIEMPIRICOS

IV-1.	Introducción .....	66
IV-2.	Los antecedentes de las teorías semiempíricas...	68
2.a	La formulación tradicional .....	68
2.b	Ambigüedades e inconvenientes .....	73
IV-3.	El verdadero hamiltoniano efectivo de la capa de valencia .....	77
3.a	Conceptos básicos .....	77
3.b	Deducción de $\hat{H}^V$ .....	78
3.c	Introducción de $\chi_K$ .....	81
3.d	Propiedades de $\hat{H}^V$ .....	82
i)	Dependencia con la energía .....	82
ii)	Los auténticos parámetros .....	84
iii)	Dependencia configuracional .....	85
iv)	Algunas implicancias .....	86
IV-4.	Obtención de parámetros auténticos .....	86
4.a	Los parámetros auténticos .....	86
4.b	Términos no clásicos .....	88
i)	Operadores de varios cuerpos .....	88
ii)	Dependencia configuracional .....	89
4.c	La electronegatividad variable dinámica .....	90
4.d	Otras propiedades distintas de la energía .....	91
4.e	Los orbitales químicos .....	91
4.f	Obtención de $\chi_K$ .....	93
CAPITULO V - APLICACIONES DE LA TECNICA OMEGA		
V-1.	Un análisis numérico .....	95
V-2.	La técnica omega biparamétrica .....	109
V-3.	La técnica omega biparamétrica mejorada - Aplica ciones .....	111
V-4.	Conclusión .....	120
CAPITULO VI - TRANSFERIBILIDAD EN LA TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES		
VI-1.	Introducción .....	121
VI-2.	Transferibilidad de los elementos de matriz de Fock .....	122
2.a	La técnica NEMO .....	123
2.b	La técnica SAMO .....	129

2.c El método de Deplus et al. ....	137
2.d La reparametrización de Castro y Fernández .....	144
# El orbital molecular no ligante en sistemas saturados .....	148
2.e Consideraciones adicionales sobre los métodos de transferencia de elementos de matriz de Fock..	152
VI-3. Orbitales localizados .....	155
3.a Evidencia de la transferibilidad de orbitales localizados .....	156
3.b Método de Degand et al. para $F_{ij}$ entre orbitales localizados .....	162
VI-4. Consideraciones generales .....	166
CAPITULO VII - TRANSFERIBILIDAD EN ALGUNOS METODOS SEMI-EMPIRICOS	
VII-1. Introducción .....	168
VII-2. Los estudios de Bán y col. ....	169
VII-3. Nuestros estudios .....	181
3.a El ciclo completo con el MNDO .....	181
3.b La optimización de geometrías y la transferibilidad en el MNDO .....	218
3.c Una prueba con el método CNDO/M .....	230
3.d Una prueba con el método MINDO/3 .....	243
CAPITULO VIII - REVISION Y CONCLUSIONES GENERALES .....	256
REFERENCIAS .....	261

## CAPITULO I

### GENERALIDADES

#### I-1. La ecuación de Schrödinger

En química cuántica, cuando se tiene por objetivo el conocimiento de la estructura electrónica de una molécula, es necesario, en primera instancia, resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, esto es

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (I.1)$$

donde

$\hat{H}$  = operador hamiltoniano del sistema en estudio

$\Psi$  = función de onda correspondiente al estado del sistema

$E$  = energía del sistema en el estado  $\Psi$

En general, se supone que la estructura molecular está constituida por cargas puntuales no relativistas, las cuales interactúan mediante fuerzas electrostáticas cuya expresión, a través de la ley de Coulomb, es ( para dos cargas  $i$  y  $j$  cualesquiera ):

$$F_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^2} \quad (I.2)$$

siendo

$\epsilon_0$  = permitividad dieléctrica del vacío

$r_{ij}$  = distancia entre las cargas consideradas

Dentro de este esquema tendremos que, para el caso de una molécula con  $\nu$  núcleos y  $N$  electrones, el hamiltoniano correspondiente será

$$\hat{H} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{-\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \sum_{j=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} +$$

$$+ \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi \epsilon_0 R_{\alpha\beta}} \quad (1.3)$$

donde

$\hbar = h/2\pi$  (siendo  $h$  la constante de Planck;  $h = 6.63 \times 10^{-27}$  erg.seg)

$M_{\alpha}$  = masa del núcleo  $\alpha$

$m_e$  = masa del electrón

$r_{i\alpha}$  = distancia entre el electrón  $i$  y el núcleo  $\alpha$

$R_{\alpha\beta}$  = distancia que separa a los núcleos  $\alpha$  y  $\beta$

$Z_{\alpha}e$  = carga del núcleo  $\alpha$

$-e$  = carga del electrón

En la ecuación precedente, se entiende que la posición del núcleo  $\alpha$  viene dada por un vector  $\vec{R}_{\alpha}$ , cuyas componentes son las coordenadas nucleares en un sistema de referencia dado. Análogamente, se entiende para el vector posición del electrón  $i$ , esto es  $\vec{r}_i$ , por lo cual nos queda que

$$r_{i\alpha} = |\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|$$

La ecuación de Schrödinger correspondiente a este modelo, se ha manifestado reiteradamente como una herramienta útil para la descripción de diversas propiedades moleculares, habiéndose desarrollado numerosos métodos para resolverla y para poder interpretar la solución resultante.

Es imprescindible aclarar en este momento que, dentro del marco en que habremos de desenvolvernó, no tendremos en cuenta efectos relativistas, fenómenos dependientes del tiempo, efectos de campos externos ni interacciones magnéticas. De lo contrario, deberíamos modificar el hamiltoniano o la misma función de onda, lo cual suele hacerse, en general, a través de la teoría de perturbaciones. La misma, empero, quedará fuera de nuestro ámbito de consideración, por ahora.



El hamiltoniano (I.3), contiene términos que describen el movimiento de los electrones alrededor de los núcleos, el movimiento relativo de los núcleos entre sí y el de la molécula, como un todo, en el espacio.

En consecuencia, la ecuación de Schrödinger correspondiente resulta muy difícil de resolver, habiéndose logrado hacerlo en forma exacta sólo para la molécula-ión hidrógeno ( $H_2^+$ ).<sup>(1)</sup>

Se hace evidente entonces la necesidad de recurrir a simplificaciones del problema, mediante ciertas suposiciones adicionales que permitirán finalmente separar el movimiento electrónico del nuclear. Así es como, a partir de (I.3), gracias a que  $m_e / M_\alpha \ll 1$ , el operador hamiltoniano relativo al movimiento interno de un átomo de carga nuclear  $Ze$  y masa  $M$ , será

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{i1}} + \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} \quad (I.4)$$

donde

$$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M}, \text{ es la masa reducida del sistema}$$

$r_i$  = distancia del  $i$ -ésimo electrón al origen, situado en el núcleo

En el caso de moléculas, suponiendo que los núcleos tienen masas infinitas y consecuentemente permanecen en posiciones fijas con relación a un sistema de coordenadas, el hamiltoniano referido al movimiento electrónico tendrá ahora la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{i\alpha}} + \\ & + \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{\alpha>\beta}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi \epsilon_0 R_{\alpha\beta}} \end{aligned} \quad (I.5)$$

Esta aproximación de núcleos fijos es conocida como aproximación de Born-Oppenheimer.<sup>(2)</sup>

Dada la expresión (I.5), podemos deducir inmediatamente que la correspondiente ecuación de Schrödinger dependerá de la posición nuclear y que para cada geometría molecular deberán efectuarse los cálculos de cualquier estado electrónico, en forma independiente. En otras palabras, la energía electrónica, dependerá paramétricamente de la geometría molecular.

Como siempre, el criterio de mínima energía, nos indicará cuál es la estructura molecular estable.

Las autofunciones de los hamiltonianos (I.4) y (I.5), describen los estados electrónicos estacionarios de un sistema atómico y molecular respectivamente. Dichas funciones pueden elegirse ortonormales, lo cual significa que

$$\int_{\tau} \Psi_m^* \Psi_n d\tau = \delta_{mn}$$

donde i)  $\Psi_m$  y  $\Psi_n$  son dos autofunciones cualesquiera del sistema estudiado

ii)  $\Psi_m^*$  es la función compleja conjugada de  $\Psi_m$

iii)  $\delta_{mn}$  es la delta de Krönecker, tal que

$$\delta_{mn} = \begin{cases} 1 & \text{si } m=n \\ 0 & \text{si } m \neq n \end{cases}$$

iv) la integración se efectúa sobre todo el espacio de coordenadas de los electrones

No debemos dejar de enunciar una propiedad de suma importancia. La misma establece que las autofunciones del hamiltoniano forman un "conjunto completo" de funciones. Esto implica que una función  $\Psi$  arbitraria, que no es autofunción del operador  $\hat{H}$ , pero que satisface las mismas condiciones de contorno que las autofunciones, es expresable como combinación lineal de estas últimas:

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n$$

Si el conjunto de autofunciones constituye una base ortonormal, los coeficientes del desarrollo vienen dados por

$$c_n = \int \Psi_n^* \Psi \, d\tau$$

## I-2. Unidades

Con el objeto de simplificar las expresiones utilizadas en general, es posible escribir la ecuación de Schrödinger en forma adimensional

$$\hat{H}' \Psi' = E' \Psi' \quad (I.6)$$

donde

$$\begin{aligned} \hat{H}' = & -1/2 \sum_{i=1}^N \nabla_i'^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{\mathcal{O}} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}'} + \\ & + \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}'} + \sum_{\alpha>\beta}^{\mathcal{O}} \sum_{\beta=1}^{\mathcal{O}} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}'} \end{aligned} \quad (I.7)$$

En la práctica, las primas finalmente se omiten.

Los factores de conversión, utilizados como unidades, se denominan "unidades atómicas".<sup>(3)</sup> Ellos son, a saber:

$$\text{radio de Bohr} \quad a_0 = \frac{4\pi \epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 5.2918 \times 10^{-11} \text{ m}$$

$$\text{unidad de energía hartree} = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 a_0} = 4.3598 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Gracias a los factores precedentes, resulta muy sencillo reducir cualquier expresión a unidades atómicas (u.a.), pues sólo debemos reemplazar  $\hbar = m_e = e = 1$  y obtendremos las ecuaciones adimensionales

aludidas.

Otras unidades empleadas con frecuencia, son las siguientes

$$1\text{\AA} (\text{\AA} \text{ngstr\AA} \text{m}) = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1\text{D} (\text{debye}) = 3.3356 \times 10^{-30} \text{ C m} = 0.3934 e a_0$$

$$1 \text{ eV} (\text{electr\AA} \text{on-volt}) = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$$

De lo anterior, se puede obtener la siguiente relaci3n de equivalencia entre unidades de energa

$$1 \text{ hartree} = 27.211 \text{ eV} = e^2 / a_0$$

En la Tabla I.1, se presentan los valores de las u.a. m1s frecuentes.

Tabla I.1: Unidades at3micas

Magnitud f1sica	Unidad at3mica	Valor en unidades del S.I.
masa	$m_e$	$9.1096 \times 10^{-31} \text{ kg}$
carga	$e$	$1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
momento angular	$\hbar$	$1.0546 \times 10^{-34} \text{ J seg}$
longitud	$a_0$	$5.2918 \times 10^{-11} \text{ m}$
energ1a	hartree	$4.3598 \times 10^{-18} \text{ J}$

### I-3. El principio variacional

Un procedimiento no emp1rico implica hallar las autofunciones y los autovalores del hamiltoniano (I.7). Como veremos m1s adelante, esto s3lo es posible para los sistemas m1s sencillos, de manera que en la generalidad de los casos, es necesario recurrir a m1todos que

permitan hallar soluciones aproximadas. Tales métodos, casi en su totalidad, se basan en el principio variacional. El mismo establece que, dada una función de prueba  $\Psi$ , N-electrónica, que satisface las condiciones de contorno de un sistema en estudio, la energía exacta  $E_0$  correspondiente al estado fundamental del sistema, se halla acotada superiormente a través de la siguiente expresión para la energía media

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \geq E_0 \quad (1.8)$$

o, utilizando la práctica notación de Dirac<sup>(4)</sup>,

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0$$

Es posible escribir expresiones análogas a la (1.8) para los estados excitados del sistema.<sup>(5-6)</sup>

Una consecuencia importante del principio enunciado es que, si la función de prueba depende de un número de parámetros,  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ , es decir,

$$\Psi = \Psi(r; \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$$

donde con  $r$  representamos la dependencia de la función con respecto a las coordenadas electrónicas, es posible minimizar el valor de  $E$  hallando los valores apropiados de los  $\lambda_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) y con ello aproximarnos lo más posible al valor exacto  $E_0$ .

Al ser la energía también una función de los parámetros, el mínimo valor de  $E$  se hallará resolviendo las ecuaciones

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Generalmente, la función de prueba que se propone es de la forma (método de combinaciones lineales)

$$\Psi = \sum_{j=1}^n c_j \phi_j \quad (I.9)$$

siendo los coeficientes  $c_j$  los parámetros y las  $\phi_j$ , funciones N-electrónicas que satisfacen las mismas condiciones de contorno que la  $\Psi$  y que pueden o no, por su parte, presentar también una dependencia paramétrica.

Entonces, reemplazando (I.9) en (I.8), tendremos que

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j S_{ij}} \quad (I.10)$$

donde con  $H_{ij}$  y con  $S_{ij}$  denotamos las siguientes integrales

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle \\ S_{ij} &= \langle \phi_i | \phi_j \rangle \end{aligned} \quad (I.11)$$

La minimización de la energía  $E$  con respecto a los  $n$  coeficientes, conduce a  $n$  ecuaciones seculares simultáneas del tipo

$$\sum_{j=1}^n (H_{ij} - E S_{ij}) c_j = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (I.12)$$

Para obtener soluciones no triviales, es decir que los coeficientes no sean todos nulos simultáneamente, debemos exigir que se verifique la siguiente relación

$$\det (H_{ij} - E S_{ij}) = 0 \quad (I.13)$$

es decir,

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E S_{11} & H_{12} - E S_{12} & \dots & H_{1n} - E S_{1n} \\ H_{21} - E S_{21} & H_{22} - E S_{22} & \dots & H_{2n} - E S_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - E S_{n1} & H_{n2} - E S_{n2} & \dots & H_{nn} - E S_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (I.14)$$

La resolución de este determinante conduce a una ecuación polinomial de grado  $n$  en  $E$ ; tendrá, por lo tanto,  $n$  raíces no necesariamente todas distintas (pues puede haber degeneración en la energía); es decir,

$$E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_n$$

Reemplazando luego cada raíz  $E_1$  hallada, en las  $n$  ecuaciones seculares (I.12) y normalizando, obtendremos la correspondiente función de onda  $\Psi_1$ , tal que

$$\Psi_1 = \sum_{j=1}^n c_{j1} \Phi_j \quad (I.15)$$

Las funciones resultantes serán ortonormales, lo que significa que

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n c_{ki}^* c_{lj} S_{kl} = \delta_{ij}$$

Con  $E_1$  y  $\Psi_1$ , entonces, logramos sendas aproximaciones a la energía y a la función de onda correspondientes al estado fundamental del sistema.

En general, el conjunto de las  $n$  soluciones obtenidas, constituye un conjunto de  $n$  funciones aproximadas para los respectivos  $n$  primeros estados del sistema estudiado.

Si mediante  $E_i^0$  denotamos la energía exacta del  $i$ -ésimo estado, será válida la desigualdad  $E_i \geq E_i^0$ , de acuerdo con el esquema de la Fig.I.1

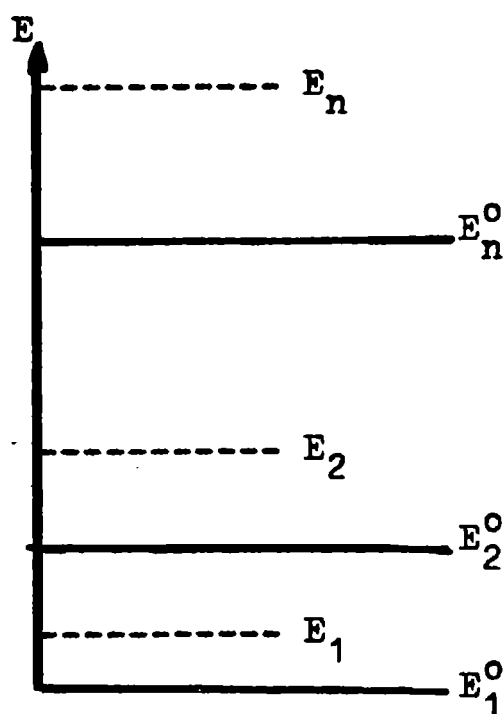


Fig.I.1

También será cierto que  $E_i = E_i^0$  sólo si  $\Psi_i$  resulta ser la función exacta del  $i$ -ésimo estado.

La diferencia  $(E_i - E_i^0)$  depende del número de funciones  $\Phi_j$  incluidas en la combinación lineal (I.9), por lo que la calidad de las aproximaciones crece con el número  $n$  (así como el número de funciones aproximadas obtenidas, obviamente). Sin embargo, en la práctica ocurre que al exigir que la forma de la función de onda cumpla con ciertos requisitos, por más que se incremente el número de parámetros, los límites a los que se tiende, tanto para la energía como para la función de onda, no representan la solución exacta de la ecuación de Schrödinger. Esto es lo que sucede, según se verá oportunamente, en el caso de la aproximación orbital. En ella, el límite Hartree-Fock para la función de onda, por ejemplo, no es la autofunción del hamiltoniano (I.7), sino de otro operador, denominado el hamiltoniano de Hartree-Fock. Observemos, en consecuencia, que la aproximación al modelo exacto consiste en un nuevo modelo basado en la forma de la función de onda, el cual se reduciría al primero si se eliminaran las restricciones



impuestas a la forma de la función.

#### I-4. Representación matricial de la ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger para un sistema de  $N$  electrones es una ecuación diferencial parcial de  $3N$  variables. Sin embargo, al utilizar el método de las combinaciones lineales anteriormente visto, es posible expresarla mediante una ecuación matricial equivalente.

Veamos: si escribimos las  $n$  ecuaciones seculares (I.12) en forma matricial

$$H C = E S C \quad (I.16)$$

$H$  y  $S$  son matrices cuadradas de orden  $n$ , cuyos elementos están representados por los  $H_{ij}$  y  $S_{ij}$  definidos en (I.11), en tanto que  $C$  es un vector columna cuyos elementos son los coeficientes  $c_j$  de la expansión (I.9).

Por lo tanto, escribiendo (I.16) en forma desarrollada, tenemos

$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1n} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{n1} & S_{n2} & \dots & S_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix}$$

Si efectuamos los productos de matrices indicados y restamos el segundo miembro de la igualdad a ambos lados, obtenemos la expresión (I.12) nuevamente.

La matriz  $H$  es una representación del hamiltoniano  $\hat{H}$  en términos de una base de  $n$  funciones  $\phi_j$ , la cual no es completa. Si  $n$  creciera infinitamente tornando completa a la base considerada, la (I.16) sería totalmente equivalente a la ecuación diferencial de Schrödinger y tendría el mismo conjunto de autovalores y autofunciones.

En consecuencia, disponiendo de una base dada, la resolución de la ecuación de Schrödinger se reduce a la evaluación de los elementos

$H_{ij}$  y  $S_{ij}$  y a la solución de la correspondiente ecuación matricial. El problema principal radica en la elección de una buena base que permita una evaluación sencilla de los elementos mencionados y, simultáneamente, una rápida convergencia ( lo que implica un número  $n$  pequeño ) a la función  $\Psi_1$  según la ecuación (I.15). Esto, lamentablemente, no siempre es posible, sobre todo tratándose de moléculas poliatómicas, lo cual a nosotros indudablemente nos concierne.

## CAPITULO II

### LA APROXIMACION ORBITAL

#### II-1. Introducción

La ecuación de Schrödinger para un sistema de  $N$  electrones, es una ecuación diferencial parcial en  $3N$  variables, dado que existen tres grados de libertad de movimiento para cada partícula (no tomamos en cuenta, por el momento, el spin electrónico).

Ahora bien, cuando una ecuación diferencial en  $3N$  variables puede ser transformada en un conjunto de  $3N$  ecuaciones diferenciales en una variable cada una de ellas, decimos que las variables son separables; si lo anterior se verifica para la ecuación de Schrödinger correspondiente a un sistema, la misma es, en general, resoluble en forma exacta.

La resolución de cada una de las  $3N$  ecuaciones diferenciales, a su vez, puede llevarse a cabo analíticamente en términos de funciones conocidas (como en el caso del átomo de hidrógeno), o si no, en forma numérica (como en el caso de la molécula-ión hidrógeno).

Sin embargo, para sistemas constituidos por más de un electrón, no es posible llevar a cabo la separación de variables mencionada, debido a la existencia en el correspondiente hamiltoniano (véase ec.(I.7)), de términos de interacción interelectrónica del tipo  $1/r_{ij}$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right) + \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha>\beta}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (\text{II.0})$$

Si omitimos por un lado los términos constantes debidos a la repulsión internuclear  $(\frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}})$  y por otro lado los de interacción electrónica, el hamiltoniano anterior se reduce a una suma de operadores unielectrónicos

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{f}(\vec{r}_i) \quad (\text{II.1})$$

$$\text{donde } \hat{f}(\vec{r}_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad (\text{II.2})$$

Cada uno de estos términos representa el hamiltoniano de un único electrón en presencia de  $N$  núcleos estacionarios.

Las autofunciones del hamiltoniano  $\hat{H}_0$  son productos de  $N$  funciones de onda unielectrónicas, denominadas orbitales.

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II.3})$$

verificándose para cada operador  $\hat{f}(\vec{r})$  que

$$\hat{f}(\vec{r}) \Psi_n(\vec{r}) = \epsilon_n \Psi_n(\vec{r}) \quad (\text{II.4})$$

Precisamente debido a que con el tratamiento anterior, cada electrón termina siendo considerado en forma completamente independiente del movimiento y posición de los restantes, la aproximación precedente pertenece a la categoría de los modelos de partículas independientes.

Debemos aclarar, además, que el producto (II.3), tal como se expresa, no nos sirve siquiera como aproximación grosera a la descripción aceptable de un estado de un sistema, a menos que incluyamos la parte de spin y la antisimetrización de la función de onda.

## II-2. El spin y el principio de simetría

El hamiltoniano (I.7) para un sistema  $N$ -electrónico, es un operador que contiene términos referidos solamente a las  $3N$  coordenadas espaciales de los electrones; por lo tanto, sus autofunciones dependerán sólo de esas  $3N$  coordenadas. Como los electrones son partículas idénticas y en consecuencia, físicamente indistinguibles unas de otras, el hamiltoniano es invariante con respecto a la permutación de las coordenadas de los mismos; sus autofunciones, consecuentemente, deberán presentar simetría bien definida con relación a tales permutaciones.

Veremos qué significa esto, luego de referirnos brevemente a una cuarta coordenada electrónica: el spin.

## II-2.a El spin electrónico

Sabemos que los electrones poseen un grado de libertad adicional, el momento angular de spin (sin análogo clásico), cuya proyección sobre un eje arbitrario puede presentar sólo dos valores, a saber,  $+1/2$  ó  $-1/2$ .

El momento angular de spin, se halla representado por el operador  $\hat{s}$ , cuyo cuadrado ( $\hat{s}^2$ ) nos permite obtener la magnitud de dicho momento, elevada al cuadrado.

Si, como convencionalmente se hace, los dos estados posibles de spin correspondientes a las proyecciones recientemente mencionadas, se representan a través de las funciones  $\alpha(\sigma)$  y  $\beta(\sigma)$  (donde  $\sigma$  es la coordenada de spin), se verifican las siguientes relaciones de autovalores

$$\begin{aligned}\hat{s}^2 |\alpha\rangle &= s(s+1) \hbar^2 |\alpha\rangle \\ \hat{s}^2 |\beta\rangle &= s(s+1) \hbar^2 |\beta\rangle\end{aligned}\tag{II.5}$$

siendo  $s$  el número cuántico de spin ( $s = 1/2$ ), y también

$$\begin{aligned}\hat{s}_z |\alpha\rangle &= m_s \hbar |\alpha\rangle = 1/2 \hbar |\alpha\rangle \\ \hat{s}_z |\beta\rangle &= m_s \hbar |\beta\rangle = -1/2 \hbar |\beta\rangle\end{aligned}\tag{II.6}$$

donde  $m_s = 1/2$  ó  $-1/2$  es el número cuántico correspondiente a la proyección de  $\vec{s}$  según una dirección arbitraria, representada aquí por el operador  $\hat{s}_z$ .

La magnitud del momento angular de spin es  $(\sqrt{3}/2) \hbar$  para ambos casos, según se deduce de (II.5).

Se verifican también, las siguientes relaciones de ortonormalidad

$$\begin{aligned}\int \alpha^* \alpha \, d\sigma &= \langle \alpha | \alpha \rangle = 1 = \langle \beta | \beta \rangle \\ \int \alpha^* \beta \, d\sigma &= \langle \alpha | \beta \rangle = 0 = \langle \beta | \alpha \rangle\end{aligned}$$

Más adelante se verá cómo quedan incorporadas estas funciones de spin en la función de onda total de un sistema multieletrónico.

El hamiltoniano (I.7) no contiene términos dependientes del spin, pero como una función de onda es la fuente de toda la información extraíble acerca de un sistema cuántico, es conveniente que la misma incluya información sobre los spines electrónicos. La manera más simple de lograrlo, es introduciendo una cuarta coordenada para cada electrón, la que formalmente describirá su movimiento de spin. Consecuencia de lo anterior, es que la función de onda dependerá en tal caso de  $4N$  coordenadas, pues la coordenada de un electrón  $i$ , vendrá representada por un vector posición

$$\vec{r}_i = \vec{r}_i \sigma_i$$

donde  $\vec{r}_i$  representa la coordenada espacial, en tanto que  $\sigma_i$  representa la coordenada de spin  $\sigma_i = 1/2$  ó  $\sigma_i = -1/2$ .

La función de onda del sistema se escribirá, entonces, como

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \Psi(\vec{r}_1 \sigma_1, \dots, \vec{r}_N \sigma_N)$$

debiendo cumplir la misma con el requisito de simetría definida, tal como se mencionó al comienzo de (II-2). Trataremos de hallar cuál es, específicamente, dicho requisito.

## II-2.b El principio de simetría

Sabemos que en mecánica cuántica es imposible establecer con precisión, cuál es el recorrido de cada partícula de un sistema (principio de incertidumbre de Heisenberg)<sup>(7)</sup>; por ello, la función de onda de un sistema de  $N$  partículas idénticas (no necesariamente elec--trones) y por lo tanto físicamente indistinguibles, esto es

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

no deberá implicar diferencia alguna entre una densidad de probabilidad cuya expresión sea

$$|\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (\text{II.7.a})$$

y otra de expresión

$$|\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (\text{II.7.b})$$

donde  $i$  y  $j$  ( $i, j < N$ ) denotan a dos partículas cualesquiera, cuyas coordenadas han sido permutadas en la primera expresión, para darnos la segunda.

La coordenada  $\vec{r}_k$  ( $1 \leq k \leq N$ ) incluye, como antes, la coordenada  $\sigma_k$  de spin; ésta, por tratarse de un sistema de partículas indistinguibles cualesquiera (electrones u otras), puede presentar un valor entero, semientero o nulo.<sup>(8)</sup>

Si definimos un operador  $\hat{P}_{ij}$  ( $i, j < N$ ) cuyo efecto sobre la función  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  es el de intercambiar las coordenadas de las dos partículas idénticas  $i$  y  $j$ , una aplicación doble de dicho operador, dejará al sistema invariante respecto a la situación original; veamos:

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ij}^2 \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) &= \\ \hat{P}_{ij} \hat{P}_{ij} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) &= \\ \hat{P}_{ij} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) &= \\ \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) & \end{aligned} \quad (\text{II.8})$$

De lo anterior se deduce que

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ij}^2 \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= 1 \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \\ &= c^2 \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

donde hemos supuesto válida la ecuación de autovalores

$$\hat{P}_{ij} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = c \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{II.10})$$

pues de las (II.7) se deduce que ambas funciones describen un mismo estado y son por ello linealmente dependientes. En consecuencia, si

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) &= \\ &= c \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) \end{aligned}$$

y además

$$= \hat{P}_{ij} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N)$$

de la igualdad de los dos últimos miembros, se obtiene (II.10) .

De (II.9) y (II.10) , es inmediato que  $c = \pm 1$  y, por lo tanto, hemos obtenido el siguiente resultado:

$$\hat{P}_{ij} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \pm \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{II.11})$$

El signo positivo corresponde a una función de onda simétrica y el signo negativo a una función de onda antisimétrica, ambas con respecto a la permutación de coordenadas de dos partículas  $i$  y  $j$  cualesquiera.

Decimos que las funciones de onda para las cuales se cumplen las ecuaciones análogas a la (II.11), presentan simetría definida respecto a las permutaciones de pares de coordenadas.

Se acepta como postulado, en general, que las partículas con spin semientero (electrones, protones, neutrones), se describen a través de funciones de onda antisimétricas, mientras que las partículas de spin nulo o entero (fotones, deuterones,  ${}^4_2\text{He}^{++}$ ), se describen mediante funciones de onda simétricas.

El principio anterior, se ve justificado a posteriori por la coherencia que se establece con los resultados de las observaciones experimentales. Para el caso particular de los electrones (que requieren una función antisimétrica, según vimos), el postulado se conoce como "principio de antisimetría", del cual el principio de exclusión



o de Pauli, es una versión más restringida.

De todo lo visto en (II-2) podemos concluir que, siendo el hamiltoniano (I.7) invariante respecto a las permutaciones de pares de coordenadas electrónicas y valiendo por ello que  $[\hat{H}, \hat{P}_{ij}] = 0$ , estos operadores disponen de un conjunto completo de funciones propias comunes: las autofunciones antisimétricas de  $\hat{P}_{ij}$ . Éstas son las únicas apropiadas para nuestro hamiltoniano, pues tienen simetría definida respecto a las permutaciones de coordenadas (condición exigida por la indistinguibilidad de las partículas), siendo dicha simetría, exclusivamente antisimetría (condición que es impuesta por el hecho de que las partículas son electrones, poseedores éstos de spin de valor semientero).

### II-3. La antisimetrización

Una función arbitraria para N electrones que no satisfaga el principio de simetría, puede ser antisimetrizada mediante un operador denominado antisimetrizador, el cual se define

$$\hat{A}_N = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \hat{P} \quad (\text{II.12})$$

Dicho operador lleva a cabo las N! diferentes permutaciones posibles de las coordenadas electrónicas, para ofrecer por último una función totalmente antisimétrica respecto a cualquier intercambio de coordenadas de los electrones. En la ecuación (II.12),

- i)  $\sum_P$  indica la suma sobre todas las permutaciones de las N coordenadas electrónicas (existen N! permutaciones posibles para N símbolos diferentes).
- ii) p es el número de transposiciones de partículas, necesarias para volver al orden natural original.
- iii)  $(-1)^P$  es la paridad de la permutación, siendo igual a 1 ó -1, si la permutación es par o impar, respectivamente.
- iv)  $\hat{P}$  es un operador permutación adecuado.

Trataremos de explicar someramente el significado de lo anterior.

Si desarrollamos la ecuación (II.12), tendremos la siguiente expresión:

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \hat{P} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left( 1 - \sum_{ij} \hat{P}_{ij} + \sum_{ijk} \hat{P}_{ijk} - \dots \right) \quad (\text{II.13})$$

donde el primer término corresponde a la permutación identidad (que mantiene inalterado el orden original),  $\hat{P}_{ij}$  representa el operador que efectúa todas las permutaciones posibles de dos electrones,  $\hat{P}_{ijk}$  todas las posibles de tres electrones y así siguiendo. Definimos a  $\hat{P}_{ijk}$  como el operador asociado a la permutación que lleva a  $i$  al lugar de  $k$ ,  $j$  al de  $i$  y  $k$  al de  $j$ .

Cualquier permutación, en general, puede obtenerse a partir del orden inicial, a través de transposiciones ( $\hat{T}$ ) sucesivas de pares de elementos. Por ejemplo,

$$\hat{P}_{ij} = \hat{T}_{ij} = \hat{T}_{1i} \hat{T}_{2j} \hat{T}_{12} \hat{T}_{2j} \hat{T}_{1i}$$

Esto puede efectuarse de varias formas, pero siempre demanda o bien un número par o uno impar de transposiciones (el número  $p$  en (II.12)) hasta alcanzar la situación definitiva. Consecuentemente, una permutación dada será par o impar, según el número de transposiciones que requiera y su paridad vendrá representada por  $(-1)^P$ , según se ve en (II.12).

Para una función de tres electrones, con seis (3!) permutaciones posibles, podrá comprobarse que la aplicación del antisimetrizador se expresará

$$\hat{A} \Psi(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left( 1 - \hat{P}_{12} - \hat{P}_{23} - \hat{P}_{13} + \hat{P}_{123} + \hat{P}_{231} \right) \Psi(1,2,3) \quad (\text{II.14})$$

donde, a los fines de una mejor visualización, hemos simplificado la notación de la función, siendo

$$\Psi(1,2,3) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$$

Si tenemos en cuenta que

$$\hat{P}_{ij} = \hat{T}_{ij} \quad \text{para todo } i \neq j \\ i, j = 1, 2, 3$$

y además que

$$\hat{P}_{123} = \hat{T}_{12} \hat{T}_{23} \\ \hat{P}_{231} = \hat{T}_{23} \hat{T}_{12}$$

(nótese que la permutación  $\hat{P}_{321}$  no se ha tenido en cuenta por haberse ya considerado con  $\hat{P}_{12}$ ), la ecuación (II.14) podrá escribirse

$$\begin{aligned} \hat{A} \Psi(1,2,3) &= 1/\sqrt{6} ( 1 - \hat{T}_{12} - \hat{T}_{23} - \hat{T}_{13} + \hat{T}_{12} \hat{T}_{23} + \\ &\quad + \hat{T}_{23} \hat{T}_{12} ) \Psi(1,2,3) = \\ &= 1/\sqrt{6} [ \Psi(1,2,3) - \Psi(2,1,3) - \Psi(1,3,2) - \Psi(3,2,1) + \\ &\quad + \Psi(2,3,1) + \Psi(3,1,2) ] \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

El último miembro de la igualdad anterior, es la expresión de la función antisimétrica mediante la cual describimos correctamente un sistema de 3 electrones.

#### II-4. El determinante de Slater

En el modelo de la aproximación orbital para un sistema N-electrónico, el movimiento o estado de un electrón se describe por medio de un "spin-orbital" (S.O.), función que depende de las coordenadas de ese electrón solamente. Dicho S.O. adopta habitualmente la forma

$$\phi_n(\vec{r}) = \phi_n(\vec{r}, \sigma) = \psi_n(\vec{r}) \eta_n(\sigma) \quad (\text{II.16})$$

donde  $\psi_n(\vec{r})$  describe el movimiento espacial del electrón

y  $\eta_n$  ( $\alpha$  ó  $\beta$ , según hemos visto en (II-2.a)), describe su estado de spin.

La función de onda total del sistema, será entonces el producto antisimetrizado de  $N$  spin-orbitales,

$$\Psi(1,2,\dots,N) = M' \hat{A}_N [\phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N)] \quad (\text{II.17})$$

siendo  $\phi_n(i) = \psi_n(i) \eta_n(i)$ , una función de las coordenadas del  $i$ -ésimo electrón y  $M'$  un factor adecuado de normalización de la función de onda. Ésta es, de acuerdo con (II.17), una combinación lineal de  $N!$  productos de S.O. correspondientes a las  $N!$  maneras diferentes en que pueden distribuirse  $N$  electrones en  $N$  spin-orbitales. Hemos visto ya un ejemplo, para el caso de una función de onda tri-electrónica, al final de la sección anterior.

La función de onda antisimetrizada puede ser expresada bajo la forma de un determinante: el determinante de Slater. Así,

$$\begin{aligned} \Psi(1,2,\dots,N) &= M \det[\phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N)] = \\ &= M \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (\text{II.18})$$

Obviamente, las propiedades conocidas de los determinantes aquí también se cumplen, adquiriendo simultáneamente una pertinente interpretación física. Por ejemplo, un determinante se anula si dos filas son iguales, lo cual para nosotros significará una doble ocupación de un S.O.. Así queda reflejado cómo, en el marco de la aproximación orbital, el principio de antisimetría se reduce al de Pauli. Asimismo, sabemos que el valor de un determinante no se altera, si a cualquier fila le sumamos otra multiplicada por una constante; por ejemplo,

$$\det[(\phi_1(1) + \phi_2(1)) \phi_2(2) \dots \phi_N(N)] = \det[\phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N)]$$

Esto significa que, a partir de un conjunto de S.O.  $\phi_n$ , es posible construir un número infinito de conjuntos alternativos, mediante transformaciones lineales del tipo

$$\phi'_m = \sum_{n=1}^N \phi_n c_{nm} \quad m=1,2,\dots,N \quad (\text{II.19})$$

tales que

$$\det [\phi'_1(1) \ \phi'_2(2) \ \dots \ \phi'_N(N)] = \det [\phi_1(1) \ \phi_2(2) \ \dots \ \phi_N(N)]$$

En particular, el conjunto de S.O. siempre puede elegirse ortonormal:

$$\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \delta_{mn} \quad (\text{II.20})$$

En el caso en que el determinante de Slater (II.18) se halle normalizado, resulta  $M = (N!)^{1/2}$  y de aquí en más, será denotado

$$\Psi = |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N|$$

La (II.20) implica que si  $\phi_m(\vec{r}) = \Psi_m(\vec{r}) \alpha(\sigma)$

$$\text{y} \quad \phi_n(\vec{r}) = \Psi_n(\vec{r}) \alpha(\sigma)$$

entonces,

$$\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = \delta_{mn}$$

En cambio, si los factores de spin son distintos, los orbitales espaciales no son necesariamente ortogonales, pues la ortogonalidad de los S.O. es consecuencia directa de la ortogonalidad de las funciones de spin.

Entonces, si  $\phi_m(\vec{r}) = \Psi_m(\vec{r}) \alpha(\sigma)$

$$\text{y} \quad \phi_n(\vec{r}) = \Psi_n(\vec{r}) \beta(\sigma)$$

será válido lo siguiente:

$$\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \langle \psi_m | \psi_n \rangle \langle \alpha | \beta \rangle = 0$$

Las funciones de onda atómicas y moleculares, se expresan casi siempre en términos de S.O. ortogonales. Una de las vías tradicionales para ortogonalizar un conjunto de funciones, es el método de Schmidt,<sup>(9)</sup> aunque se destacan también otros, como el de Löwdin,<sup>(10)</sup> aplicable específicamente a la teoría electrónica molecular.

## II-5. Teoría de Hartree-Fock

Sea el determinante de Slater normalizado

$$\Psi = |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N|$$

una función de onda aproximada para un sistema de N electrones, cuyo hamiltoniano es la ecuación (I.7). La correspondiente energía de este sistema será el valor medio del hamiltoniano, es decir,

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \sum_{n=1}^N f_n + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N (J_{mn} - K_{mn}) + \\ &\quad + \sum_{\alpha > \beta}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \end{aligned} \quad (II.21)$$

En la anterior,

(i)  $f_n$  representa la energía cinética más la de atracción nuclear de un electrón en el orbital  $\psi_n$  :

$$f_n = \langle \phi_n | \hat{f} | \phi_n \rangle = \langle \psi_n | \hat{f} | \psi_n \rangle \quad (II.22)$$

Nótese que el tercer miembro deriva del segundo, luego de integrar sobre el spin y que el operador  $\hat{f}$ , es el definido por la ec.(II.2).

(ii)  $J_{mn}$  es la llamada integral de Coulomb y representa la energía coulombica de interacción entre dos distribuciones de carga de densidad  $|\psi_m|^2$  y  $|\psi_n|^2$ , es decir, la de dos electrones

en los orbitales  $\psi_m$  y  $\psi_n$ , respectivamente:

$$J_{mn} = \langle \phi_m(1) \phi_n(2) | 1/r_{12} | \phi_m(1) \phi_n(2) \rangle \quad (\text{II.23})$$

(111)  $K_{mn}$  es la denominada integral de intercambio, carente de interpretación clásica, pues es consecuencia directa del principio de antisimetría. La misma se distingue por involucrar dos orbitales con los electrones intercambiados:

$$K_{mn} = \langle \phi_m(1) \phi_n(2) | 1/r_{12} | \phi_n(1) \phi_m(2) \rangle \quad (\text{II.24})$$

$$= \langle \psi_m(1) \psi_n(2) | 1/r_{12} | \psi_n(1) \psi_m(2) \rangle |\langle \eta_m | \eta_n \rangle|^2$$

Se puede observar que, por un lado, esta integral será no nula sólo cuando los dos S.O. tengan el mismo factor de spin ( $\eta_m = \eta_n$ ) y además, que  $K_{nn} = J_{nn}$ .

En la ecuación (II.21), el primer término de la suma es siempre negativo y representa la energía de los electrones en estados enlazantes, siempre dentro del modelo de partículas independientes. Las integrales coulombicas son positivas y representan por su parte energías de repulsión electrostática. Contrariamente, la deducción del signo de las integrales de intercambio no es tan directa, pero puede derivarse para una situación muy general tras considerar lo siguiente: como en la ecuación (II.24) los orbitales se hallan ortonormalizados, la integral se anula por ortogonalidad cuando  $r_{12} = 1$ . Esta ortogonalidad, en general, es el resultado de la cancelación de las regiones espaciales positiva y negativa de los orbitales. Si consideramos a los dos electrones implicados, siempre que ambos se hallen en regiones donde tanto  $\psi_m^*(1) \psi_n(1)$  como  $\psi_n^*(2) \psi_m(2)$  presentan el mismo signo, el integrando será positivo. Si los electrones se hallan en regiones tales que los productos orbitales precedentes tengan signos diferentes, el integrando será negativo. En general, en la primera situación  $r_{12}$  será menor que  $r_{12} = 1$ , por lo cual las contribuciones positivas a la integral con  $r_{12} \neq 1$  tendrán mayor peso que las negativas.

Podemos concluir entonces que la  $K_{mn}$  será, en principio, positiva y que, como su existencia se debe exclusivamente al principio de simetría, la antisimetrización de la función de onda conduce a una disminución de la energía total. También es digno de resaltar que, visto que las integrales de intercambio que cuentan son las de electrones con igual spin y dado que la disminución de la energía implica una estabilización total del sistema, esto forma la base para la regla de Hund de máxima multiplicidad de spin, manteniendo todos los otros factores constantes.

Oportunamente (sección (II-1)), hemos visto que en ausencia de interacciones electrónicas, los orbitales son autofunciones del operador  $\hat{f}$ , el cual contiene a los operadores energía cinética y energía potencial de atracción entre el electrón y los núcleos. El determinante de Slater (II.18), autofunción de  $\hat{H}_0$  (ec.(II.1)), puede considerarse como una función aproximada (de acuerdo con el modelo de partículas independientes), para un estado de un sistema con hamiltoniano (I.7). Es previsible, sin embargo, que dicha función resulte ser una descripción más bien pobre del estado, puesto que no considera de manera alguna la interacción interelectrónica. Dentro de la aproximación orbital, esta situación puede mejorarse si se mantiene la forma general de la función de onda total (II.18) pero, en cambio, se calculan los orbitales usando el principio variacional. De esta manera, dado un determinante de Slater cuyos orbitales contienen un número de parámetros arbitrarios, se pueden obtener los óptimos orbitales de la forma dada, minimizando la energía (II.21) con respecto a los parámetros orbitales. Si se aumenta el número de parámetros indefinidamente, tanto la energía como la función de onda, convergen a valores límite bien definidos, los que serán los más precisos posibles dentro de la aproximación orbital.

La forma límite de la aproximación orbital se obtiene variacionalmente, cuando se permite que los orbitales de (II.18) varíen libremente sin restricciones de forma o complejidad, salvo el cumplimiento de las condiciones de contorno necesarias. Resulta interesante puntualizar al respecto, que el requerimiento de que cada orbital



se halle ocupado por dos electrones (con spines  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente), es en efecto una restricción a la función de onda; se obtiene una energía más baja, si se permite que los electrones ocupen orbitales distintos. Similarmente sucede con la suposición de orbitales de simetría para determinados sistemas, siendo esto también una restricción a la función de onda.

En definitiva, la minimización de la energía (II.21) con respecto a la variación de los orbitales, sujeta a la condición de que los S.O. sean ortonormales (lo cual no es una restricción a la función), conduce en general a una ecuación de autovalores unielectrónica de la forma

$$\hat{h}^{HF} \phi_n = \epsilon_n \phi_n \quad (II.25)$$

y el cálculo de los orbitales se ve reducido a la determinación de las autofunciones del hamiltoniano de Hartree-Fock  $\hat{h}^{HF}$ , unielectrónico; sus autovalores son

$$\epsilon_n = \langle \phi_n | \hat{h}^{HF} | \phi_n \rangle \quad (II.26)$$

y los mismos se interpretan como las correspondientes energías orbitales.

La función de onda total que resulta, esto es

$$\Psi = | \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N |$$

es la autofunción del hamiltoniano de Hartree-Fock para N electrones

$$\hat{H}^{HF} = \sum_{i=1}^N \hat{h}^{HF}(i) \quad (II.27)$$

Su correspondiente autovalor será la suma de las respectivas energías orbitales,

$$\sum_{j=1}^N \epsilon_n$$

La diferencia que existe entre el hamiltoniano  $\hat{h}^{HF}$  y el operador  $\hat{f}$  (II.2), consiste en que el primero contiene términos que describen, de manera promediada, la interacción entre un electrón y los restantes del sistema. Así,

$$\hat{h}^{HF} = \hat{f} + \hat{J} - \hat{K} \quad (II.28)$$

donde  $\hat{J}$  es el operador de Coulomb

$$\hat{J}(1) = \sum_{n=1}^N \langle \phi_n(2) | 1/r_{12} | \phi_n(2) \rangle \quad (II.29)$$

y  $\hat{K}$  es el operador de intercambio, que se define directamente por su operación sobre determinado S.O.

$$\hat{K}(1) \phi_m(1) = \sum_{n=1}^N \phi_n(1) \langle \phi_n(2) | 1/r_{12} | \phi_m(2) \rangle \quad (II.30)$$

## II-5.a El método del campo autoconsistente

Las ecuaciones (II.29) y (II.30), ponen en evidencia que la (II.25) es tan sólo formalmente una ecuación de autovalores, dado que  $\hat{h}^{HF}$  es, en realidad, una función de los S.O. ocupados y no conocidos aún. La ec.(II.25) representa un conjunto de  $N$  ecuaciones no lineales simultáneas: las ecuaciones de Hartree-Fock. La solución de las mismas nos dará como resultado  $N$  spin-orbitales ocupados y el operador de Hartree-Fock  $\hat{h}^{HF}$ .

El método habitual para resolver estas ecuaciones, es el método del campo autoconsistente SCF (del inglés, Self-Consistent-Field), al que podemos representar por medio del siguiente esquema:

$$\dots \longrightarrow \phi_n^{(i)} \longrightarrow \hat{h}^{(i)} \longrightarrow \phi_n^{(i+1)} \longrightarrow \hat{h}^{(i+1)} \longrightarrow \dots$$

Se calcula un hamiltoniano inicial  $\hat{h}^{(0)}$ , a partir de un conjunto de S.O.  $\phi_n^{(0)}$ . Las autofunciones  $\phi_n^{(1)}$  de  $\hat{h}^{(0)}$  se emplean seguidamente para construir un nuevo operador  $\hat{h}^{(1)}$  cuyas autofunciones serán los  $\phi_n^{(2)}$ . Este ciclo iterativo continúa hasta que las soluciones

alcancen la autoconsistencia: esto significa que las autofunciones  $\phi_n^{(i)}$  y los autovalores  $\epsilon_n^{(i)}$  sean iguales (dentro de una precisión establecida), a las  $\phi_n^{(i-1)}$  y los  $\epsilon_n^{(i-1)}$ .

El operador de Hartree-Fock que se haya obtenido con este procedimiento tendrá, además de los N spin-orbitales ocupados, un número infinito de otras autofunciones que se conocen como S.O. virtuales, excitados o desocupados. Ambos conjuntos, los ocupados y los excitados, forman un conjunto completo ortonormal de funciones monoeléctricas.

En el capítulo siguiente (Cap.III), veremos cómo se procede en la práctica para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock, estudiando uno de los métodos que se han desarrollado a tal efecto.

## II-5.b Restricciones en el modelo de Hartree-Fock

A pesar de que una resolución exacta de las ecuaciones de Hartree-Fock (II.25) nos conduciría realmente a la mejor aproximación posible, monodeterminantal, de la función de onda del estado fundamental de un sistema, muy raras veces se efectúa en la práctica un cálculo tan general. Es habitual en cambio que, a través de algunas suposiciones, se simplifique tanto el cálculo como la interpretación de los orbitales. Tales suposiciones llevan a ciertas restricciones respecto a la forma de los mismos, por lo que la función de onda que finalmente se obtiene, no es la más precisa posible dentro de la aproximación orbital.

Si aceptamos que los S.O. tienen la forma  $\phi_n(\vec{r}) = \psi_n(\vec{r}) \eta_n(\sigma)$ , una de las dos suposiciones más frecuentes, es que ellos se dan de a pares del tipo

$$\psi_n(\vec{r}) \alpha(\sigma) \quad \text{y} \quad \psi_n(\vec{r}) \beta(\sigma)$$

con un mismo orbital espacial y distintos factores de spin. Este aspecto, asociado con el concepto de doble ocupación de los orbitales espaciales, no se refleja generalmente en los S.O. resultantes de una

resolución no restringida de las ecuaciones (II.25). Analizaremos es to a continuación, con cierto detalle.

El operador (II.28) es una función que depende del spin y cuyo efecto sobre un spin-orbital  $\phi_n$ , depende del factor  $\eta_n$  de este último.

Consideremos en primer término al operador  $\hat{J}$  (II.29) : si separamos los factores espacial y de spin, tendremos

$$\begin{aligned}\hat{J}(1) &= \sum_{n=1}^N \langle \Psi_n(2) | 1/r_{12} | \Psi_n(2) \rangle \langle \eta_n(2) | \eta_n(2) \rangle \\ &= \sum_{n=1}^N \langle \Psi_n(2) | 1/r_{12} | \Psi_n(2) \rangle\end{aligned}\quad (II.31)$$

de donde se deduce que  $\hat{J}$  es independiente del spin.

El operador  $\hat{K}$ , en cambio, muestra un comportamiento diferente. Consideremos, por ejemplo, un sistema de tres electrones cuyos S.O. son

$$\phi_1 = \Psi_1 \alpha \quad \phi_2 = \Psi_2 \beta \quad \phi_3 = \Psi_3 \alpha$$

El correspondiente operador  $\hat{K}$ , dado por (II.30), será

$$\begin{aligned}\hat{K}(1) \phi_m(1) &= \phi_1(1) \langle \phi_1(2) | 1/r_{12} | \phi_m(2) \rangle + \\ &+ \phi_2(1) \langle \phi_2(2) | 1/r_{12} | \phi_m(2) \rangle + \\ &+ \phi_3(1) \langle \phi_3(2) | 1/r_{12} | \phi_m(2) \rangle\end{aligned}$$

Si separamos los factores de spin y espacial, obtendremos

$$\begin{aligned}\hat{K}(1) [\Psi_m(1) \eta_m(1)] &= \\ &\Psi_1(1) \alpha(1) \langle \Psi_1(2) | 1/r_{12} | \Psi_m(2) \rangle \langle \alpha(2) | \eta_m(2) \rangle + \\ &+ \Psi_2(1) \beta(1) \langle \Psi_2(2) | 1/r_{12} | \Psi_m(2) \rangle \langle \beta(2) | \eta_m(2) \rangle + \\ &+ \Psi_3(1) \alpha(1) \langle \Psi_3(2) | 1/r_{12} | \Psi_m(2) \rangle \langle \alpha(2) | \eta_m(2) \rangle\end{aligned}\quad (II.32)$$

En caso de que  $\phi_m$  tenga spin  $\eta_m = \alpha$  (lo cual denotaremos  $\phi_m = \psi_m^{(\alpha)} \alpha$ ), la ec.(II.32) se reduce por ortogonalidad a

$$\begin{aligned} \hat{K}(1) [\psi_m^{(\alpha)}(1) \alpha(1)] &= \left\{ \psi_1(1) \langle \psi_1(2) | 1/r_{12} | \psi_m^{(\alpha)}(2) \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \psi_3(1) \langle \psi_3(2) | 1/r_{12} | \psi_m^{(\alpha)}(2) \rangle \right\} \alpha(1) = \\ &= \left\{ \hat{K}_\alpha(1) \psi_m^{(\alpha)}(1) \right\} \alpha(1) \end{aligned}$$

donde  $\hat{K}_\alpha$  es un operador independiente de spin, para los orbitales asociados con spin  $\alpha$ . Por otra parte, si  $\phi_m = \psi_m^{(\beta)}$

$$\begin{aligned} \hat{K}(1) [\psi_m^{(\beta)}(1) \beta(1)] &= \left\{ \psi_2(1) \langle \psi_2(2) | 1/r_{12} | \psi_m^{(\beta)}(2) \rangle \right\} \beta(1) = \\ &= \left\{ \hat{K}_\beta(1) \psi_m^{(\beta)}(1) \right\} \beta(1) \end{aligned}$$

siendo  $\hat{K}_\beta \neq \hat{K}_\alpha$ . Generalizando, sean los  $\psi_n^{(\alpha)}$  ( $n=1,2,\dots,N_\alpha$ ) los  $N_\alpha$  orbitales ocupados asociados al spin  $\alpha$  y sean los  $\psi_n^{(\beta)}$  ( $n=N_\alpha+1, N_\alpha+2, \dots, N$ ), los  $(N-N_\alpha)$  orbitales ocupados asociados al spin  $\beta$ . Entonces, si  $\phi_m = \psi_m^{(\alpha)} \alpha$ , la ecuación (II.30) se puede reemplazar por una expresión independiente del spin

$$\hat{K}_\alpha(1) \psi_m^{(\alpha)}(1) = \sum_{n=1}^{N_\alpha} \psi_n^{(\alpha)}(1) \langle \psi_n^{(\alpha)}(2) | 1/r_{12} | \psi_m^{(\alpha)}(2) \rangle \quad (\text{II.33})$$

mientras que si  $\phi_m = \psi_m^{(\beta)} \beta$ ,

$$\hat{K}_\beta(1) \psi_m^{(\beta)}(1) = \sum_{n=N_\alpha+1}^N \psi_n^{(\beta)}(1) \langle \psi_n^{(\beta)}(2) | 1/r_{12} | \psi_m^{(\beta)}(2) \rangle \quad (\text{II.34})$$

Los dos conjuntos de orbitales, satisfacen consecuentemente ecuaciones diferenciales distintas:

$$\begin{aligned} \hat{h}_\alpha^{\text{HF}} \psi_n^{(\alpha)} &= (\hat{f} + \hat{J} + \hat{K}_\alpha) \psi_n^{(\alpha)} = \epsilon_n^{(\alpha)} \psi_n^{(\alpha)} \\ \hat{h}_\beta^{\text{HF}} \psi_n^{(\beta)} &= (\hat{f} + \hat{J} + \hat{K}_\beta) \psi_n^{(\beta)} = \epsilon_n^{(\beta)} \psi_n^{(\beta)} \end{aligned} \quad (\text{II.35})$$

En conclusión, ningún orbital  $\psi_n^{(\alpha)}$  es en general igual a un orbital  $\psi_n^{(\beta)}$  y el tan mentado concepto de doble ocupación, no se obtiene en forma natural a partir del modelo general no restringido de Hartree-Fock. Al contrario, debe introducirse como una suposición y una restricción impuesta a los orbitales.

La segunda suposición que comúnmente se aplica, es que los orbitales son orbitales de simetría. Diremos brevemente al respecto (para un estudio detallado, puede consultarse la ref.(11)), que identificada la simetría espacial de un sistema, el hamiltoniano del mismo deberá responder a ella, permaneciendo invariante frente a las correspondientes operaciones de simetría que se efectúen (reflexiones, rotaciones, etc.). Sus autofunciones, asimismo, serán por ello coherentes con ciertas propiedades que esa simetría exige. Como en general se obtienen soluciones aproximadas, las propiedades de simetría suelen incorporarse a dichas soluciones mediante proyectores, operadores cuyo efecto consiste en seleccionar de la expansión

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n$$

donde  $\Psi$  es una función aproximada del sistema

y  $\Psi_n$  son las funciones propias del hamiltoniano (I.2) ,

aquellos términos que responden a las propiedades aludidas. El operador antisimetrizador, por ejemplo, es un proyector.

La función resultante, luego de la proyección de la función aproximada, se denomina de "simetría adaptada". En forma análoga, pueden usarse proyectores en la construcción de orbitales moleculares de simetría adaptada. Esto se debe a que, como en la aproximación orbital los orbitales moleculares se calculan como autofunciones de hamiltonianos unielectrónicos, éstos deberán ser compatibles con la simetría del sistema, al igual que el hamiltoniano total N-electrónico. Por lo tanto, los aspectos referidos a las funciones de onda a los que hicimos alusión anteriormente, serán perfectamente aplicables a los orbitales moleculares, pudiendo obtener finalmente los orbitales de simetría en que estábamos interesados.

Vemos entonces, que la segunda suposición relativa a los orbitales, requiere que tanto  $\hat{h}_\alpha^{HF}$  como  $\hat{h}_\beta^{HF}$  sean totalmente simétricos con respecto al mismo grupo de operaciones de simetría que el hamiltoniano completo (I.7). A menudo, especialmente cuando se permite que los orbitales sean ocupados doblemente, si el conjunto de orbitales elegidos para el comienzo del procedimiento SCF, es un conjunto de orbitales de simetría, se puede asegurar que el hamiltoniano de Hartree-Fock habrá de ser totalmente simétrico. Otras veces, puede resultar necesario o conveniente a los fines computacionales o interpretativos, el uso de un hamiltoniano simétrico promediado sobre un número de estados relacionados<sup>(12)</sup>.

Aun con las restricciones sobre los orbitales de doble ocupación y de simetría, un único determinante de Slater no cubre, en general, completamente todos los requerimientos de simetría espacial y de spin. Una forma de soslayar tal deficiencia, consiste en calcular primero los orbitales de una aproximación monodeterminantal sin la restricción de doble ocupación y usar luego estos orbitales para la construcción de una nueva función de onda (proyectando, por ejemplo), que cumpla con las correctas propiedades de simetría del estado en cuestión. Dicha función de onda será una combinación lineal de un reducido número de orbitales de Slater. Otra manera comprende la construcción de una función de onda simétricamente adaptada, previo al cálculo de los orbitales; los orbitales resultantes de este tipo de resolución, constituyen los mejores orbitales consistentes con las propiedades de simetría del estado.

El primer método mencionado en el párrafo anterior, se conoce como el modelo 'irrestringido de Hartree-Fock', en tanto que el segundo, es el denominado método 'extendido de Hartree-Fock'. Nosotros, sin embargo, estamos interesados en el modelo 'restringido' a cuyo análisis nos abocaremos seguidamente, identificándolo por las siglas RHF.<sup>#</sup>

## II-6. El modelo restringido de Hartree-Fock

Este modelo constituye la base de la Teoría de Orbitales Moleculares y es el más simple y difundido de los que se enmarcan dentro

# (del inglés, Restricted Hartree-Fock )

de la teoría Hartree-Fock. El mismo se caracteriza por suponer válidas las restricciones de doble ocupación y de orbitales de simetría, vistas en la sección anterior.

Si el hamiltoniano de un sistema es totalmente simétrico con relación a las operaciones de simetría a las que responde el sistema, la segunda de las restricciones citadas implica que los orbitales podrán ser agrupados en conjuntos de diversa magnitud, cada uno conteniendo orbitales de simetría espacialmente degenerados.

Nota: Para quienes están interiorizados en la aplicación de la teoría de grupos en química cuántica<sup>(11)</sup> podemos precisar que las dimensiones  $l_i$  de los conjuntos de orbitales, corresponden a las dimensiones de las representaciones irreducibles  $\Gamma_i$  del grupo puntual al que pertenece el sistema.

Si cada miembro de un conjunto degenerado se halla asociado a un único tipo de spin,  $\alpha$  ó  $\beta$ , y se encuentra ocupado por un electrón, el conjunto íntegro efectúa un aporte totalmente simétrico al correspondiente operador Hartree-Fock, sea éste  $\hat{h}_\alpha^{HF}$  o bien  $\hat{h}_\beta^{HF}$  en la ecuación (II.35). Análogamente, si los miembros de un conjunto se hallan asociados tanto al spin  $\alpha$  como al  $\beta$ , los  $2l_i$  spin-orbitales resultantes forman lo que se conoce como una capa; la misma se dice cerrada, completa o llena, si todos los spin-orbitales se encuentran ocupados.

#### II-6.a Estados de capa cerrada

Un estado de capa cerrada para un sistema N-electrónico, es un estado singlete totalmente simétrico. Entendemos por estado singlete a todo aquel cuyo spin total es nulo.

Un estado como el indicado, se puede representar mediante un determinante de Slater de  $N/2$  orbitales doblemente ocupados que, distribuidos adecuadamente, constituyen las capas cerradas del sistema:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N}} \det \begin{bmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(3)\alpha(3) & \dots & \psi_{N/2}(N-1)\alpha(N-1) & \psi_{N/2}(N)\beta(N) \end{bmatrix}$$



$$= | \Psi_1 \alpha, \Psi_1 \beta, \Psi_2 \alpha, \Psi_2 \beta, \dots \Psi_{N/2} \alpha, \Psi_{N/2} \beta | \quad (\text{II.36.a})$$

Esta expresión puede ser reescrita de manera más sencilla, si se adopta la notación corriente según la cual, el S.O. denotado  $\bar{\Psi}$  implica que el mismo se halla constituido por un orbital espacial  $\Psi$  asociado a un factor de spin  $\beta$ ; entonces, la ec.(II.36.a) quedará

$$\Psi(1,2,\dots,N) = | \Psi_1, \bar{\Psi}_1, \Psi_2, \bar{\Psi}_2, \dots, \Psi_{N/2}, \bar{\Psi}_{N/2} | \quad (\text{II.36.b})$$

Por un lado, la doble ocupación garantiza que la función de onda describe un estado singlete; por otro, la presencia de capas cerradas, asegura que la función de onda es simétrica totalmente.

La ec.(II.21) para la energía del sistema, se reduce ahora a la expresión

$$E = 2 \sum_{n=1}^{N/2} f_n + \sum_{m=1}^{N/2} \sum_{n=1}^{N/2} (2J_{mn} - K_{mn}) + \sum_{\alpha > \beta}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (\text{II.37})$$

donde las sumas se efectúan sobre los orbitales y las expresiones de  $f_n$ ,  $J_{mn}$  y  $K_{mn}$ , son las indicadas por las ecs.(II.22), (II.23) y (II.24). Nótese que en esta última no hace falta dejar explícita la integración sobre el spin - ver el comentario que sigue a la ec.(II.24) -, pues para cada  $\phi_m$  existirá el  $\Psi_n$  con el factor de spin adecuado, tal que la integral de intercambio  $K_{mn}$  sea no nula.

Debido a que los orbitales se hallan asociados a ambos factores de spin, resulta  $\hat{h}_\alpha^{\text{HF}} = \hat{h}_\beta^{\text{HF}}$  y la ec.(II.35) puede reemplazarse por un conjunto unificado de ecuaciones de Hartree-Fock independientes del spin:

$$\hat{h}^{\text{RHF}} \Psi_n = (\hat{f} + 2\hat{J} - \hat{K}) \Psi_n = \epsilon_n \Psi_n \quad (\text{II.38})$$

siendo

$$\hat{J}(1) = \sum_{m=1}^{N/2} \langle \Psi_m(2) | 1/r_{12} | \Psi_m(2) \rangle$$

$$\hat{K}(1) \psi_n(1) = \sum_{m=1}^{N/2} \psi_m(1) \langle \psi_m(2) | 1/r_{12} | \psi_n(2) \rangle$$

Las autofunciones del operador de Hartree-Fock  $\hat{h}^{RHF}$  forman un conjunto completo de orbitales ortonormales. Las energías orbitales quedan expresadas como

$$\begin{aligned} \epsilon_n &= \langle \psi_n | \hat{h}^{RHF} | \psi_n \rangle = \\ &= f_n + \sum_{m=1}^{N/2} (2 J_{mn} - K_{mn}) \end{aligned} \quad (II.39)$$

y la energía total será igual a

$$E = 2 \sum_{n=1}^{N/2} \epsilon_n - \sum_{m=1}^{N/2} \sum_{n=1}^{N/2} (2 J_{mn} - K_{mn}) + \sum_{\alpha > \beta} \sum_{\beta=1}^{\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (II.40.a)$$

o, alternativamente,

$$E = \sum_{n=1}^{N/2} (f_n + \epsilon_n) + \sum_{\alpha > \beta} \sum_{\beta=1}^{\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (II.40.b)$$

Resulta evidente que la energía total, independientemente del término de repulsión nuclear, no es simplemente la suma de las energías orbitales.

Así como hemos visto, se obtiene la configuración para la aproximación orbital del mínimo estado singlete totalmente simétrico, cuando se ocupan los  $N/2$  orbitales de más baja energía.

Si tenemos en cuenta que  $J_{nn} = K_{nn}$ , las energías orbitales (II.39) podrán expresarse

$$\epsilon_n = f_n + J_{nn} + \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}}^{N/2} (2 J_{mn} - K_{mn}) \quad n = 1, 2, \dots, N/2 \quad (II.41)$$

Los términos de integrales coulombicas y de intercambio, describen la interacción de un electrón en el orbital  $\psi_n$  con los  $(N-1)$  electrones restantes:  $J_{nn}$  para la interacción con el segundo electrón

en  $\psi_n$  ;  $2J_{mn}$  ( $m \neq n$ ) para su interacción coulombica con el par electrónico en  $\psi_m$  y finalmente,  $K_{mn}$  para su interacción de intercambio con el electrón en  $\psi_m$  con el mismo factor de spin. Hemos indicado anteriormente - sección (II-5.a) -, que existe un número infinito de orbitales virtuales  $\psi_p$  ( $p > N/2$ ), cuyas energías orbitales son

$$\epsilon_p = f_p + \sum_{m=1}^{N/2} (2J_{mp} - K_{mp}) \quad (\text{II.42})$$

Aquí, los términos de la suma describen la interacción de un electrón en un orbital virtual  $\psi_p$ , con los  $N$  electrones de los orbitales ocupados  $\psi_n$  ( $n \leq N/2$ ). Por lo tanto, estos orbitales representan más bien los estados de un electrón extra en el campo de otros  $N$ , antes que los estados de un electrón de esos  $N$  originales en el campo de los  $(N-1)$  restantes. Queremos puntualizar con esto, que los orbitales virtuales no deben considerarse estrictamente descriptivos de los estados excitados del sistema. En consecuencia, no es rigurosamente correcta la aproximación a un estado monoexcitado del sistema, la que se obtiene reemplazando uno de los S.O. ocupados por un S.O. virtual.

Ejemplo: el hidruro de litio (LiH) en su estado fundamental, presenta una estructura de capa cerrada, esto es  $(1\sigma)^2 (2\sigma)^2$ . Las funciones orbitales espaciales  $1\sigma$  y  $2\sigma$  se hallan, en este caso, doblemente ocupadas. La función de onda correspondiente será

$$\Psi = | 1\sigma, \bar{1}\sigma, 2\sigma, \bar{2}\sigma |$$

La energía total será igual a

$$E = 2f_{1\sigma} + 2f_{2\sigma} + J_{1\sigma, 1\sigma} + J_{2\sigma, 2\sigma} + 4J_{1\sigma, 2\sigma} - 2K_{1\sigma, 2\sigma} + \frac{3}{R_{\text{LiH}}}$$

Las energías orbitales correspondientes a los orbitales ocupados, serán:

$$\epsilon_{1\sigma} = f_{1\sigma} + J_{1\sigma,1\sigma} + 2J_{1\sigma,2\sigma} - K_{1\sigma,2\sigma}$$

$$\epsilon_{2\sigma} = f_{2\sigma} + J_{2\sigma,2\sigma} + 2J_{1\sigma,2\sigma} - K_{1\sigma,2\sigma}$$

La energía del orbital virtual  $3\sigma$ , por su parte, será

$$\epsilon_{3\sigma} = f_{3\sigma} + 2J_{1\sigma,3\sigma} + 2J_{2\sigma,3\sigma} - K_{1\sigma,3\sigma} - K_{2\sigma,3\sigma}$$

La anterior, representa la energía de un electrón en un orbital  $3\sigma$ , en presencia de los cuatro electrones de la molécula neutra.

## II-6.b Estados de capa abierta

A pesar de que podemos afirmar que los estados de capa cerrada son necesariamente estados singlete, no es posible asegurar en general la inversa. El mínimo estado  $^1S$  del carbono, por ejemplo, no puede expresarse mediante un único determinante de Slater.

Nota: El símbolo  $^1S$  representa la forma que adquiere el término atómico  $^{2S+1}L$ , correspondiente al estado del carbono para el cual los números cuánticos  $L$  y  $S$  — relativos a los momentos atómicos totales angular ( $\vec{L}$ ) y de spin ( $\vec{S}$ ), respectivamente —, valen cero. La expresión  $(2S+1)$  corresponde a la multiplicidad del estado, que en el caso presente es igual a uno, por lo que decimos que se trata de un estado singlete.

Consideremos la configuración del carbono

$$(1s)^2 (2s)^2 (2p_m)^2 \quad (II.43)$$

donde  $1s$ ,  $2s$  y  $2p_m$  denotan funciones orbitales espaciales hidrogenoides;  $m$  es el número cuántico correspondiente al autovalor de  $\hat{l}_z$  — operador proyección del momento angular orbital de un electrón ( $\vec{l}$ ), en la dirección  $z$  — y el mismo puede valer  $-1, -1+1, \dots, 0, \dots, 1-1, 1$ , siendo  $l$  el número cuántico azimutal del electrón. La fun-

ción de onda monodeterminantal

$$\Psi = |1s, \bar{1}s, 2s, \bar{2}s, 2p_m, \bar{2}p_m| \quad (\text{II.44})$$

constituye, ciertamente, una aproximación orbital para el mínimo estado  $^1D$  del carbono, si  $|m| = 1$ . Para tal estado,  $S=0$ ,  $L=2$  y  $|M_L| = m+m = 2$ , siendo  $|M_L|$  el módulo (en u.a.), de la proyección de  $\vec{L}$  según una dirección  $z$ .

Sin embargo, en el caso en que  $M_L = 0$  y con  $m=0$ , es posible inferir<sup>(13)</sup> que la expresión (II.44) representa en realidad una mezcla de los estados  $^1S$  y  $^1D$ , dado que ambos estados contribuyen a la estructura  $p_0 p_0$  para dos de los electrones del carbono.

Si nuestro objetivo es construir una autofunción de  $\hat{L}^2$  ( $\hat{L}$  operador momento angular total del átomo), con valor  $L=0$ , necesitamos eliminar la componente perteneciente a  $L=2$  de la función  $p_0 p_0$ , lo que resulta inmediato si aplicamos un operador proyector adecuado. Este proceso determina que la autofunción resultante —sin considerar ni el spin ni la antisimetría y tras haber sido normalizada— presente la forma

$$\begin{aligned} \Psi = \frac{1}{\sqrt{3}} & 1s(1) 1s(2) 2s(3) 2s(4) [2p_0(5) 2p_0(6) - \\ & - 2p_1(5) 2p_{-1}(6) - 2p_{-1}(5) 2p_1(6)] \end{aligned}$$

la cual puede reordenarse para dar

$$\begin{aligned} \Psi = \frac{1}{\sqrt{3}} & 1s(1) 1s(2) 2s(3) 2s(4) [2p_x(5) 2p_x(6) + \\ & + 2p_y(5) 2p_y(6) + 2p_z(5) 2p_z(6)] \end{aligned}$$

Se pone así en evidencia que la función es esféricamente simétrica, tal como corresponde a una función de onda para un estado atómico  $S$ .

Ahora bien, tomando en cuenta el spin, recordando que necesitamos un estado singlete y que la función total debe además cumplir con el principio de antisimetría, obtenemos finalmente la aproximación orbital al estado  $^1S$  del carbono, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{3}} \hat{A}_6 \left\{ 1s(1) \bar{1}s(2) 2s(3) \bar{2}s(4) \left[ 2p_0(5) 2p_0(6) - \right. \right. \\ \left. \left. - 2p_1(5) 2p_{-1}(6) - 2p_{-1}(5) 2p_1(6) \right] \alpha(5) \beta(6) \right\} \quad (\text{II.45})$$

La anterior, describe en forma completa la configuración (II.43) con los tres pares de electrones apareados.

En consecuencia, el estado  $^1S$  requiere de tres determinantes de Slater para poder ser representado; así, a partir de la ec.(II.45) podemos escribir

$$\Psi_{1S} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Psi_{0,0} - \Psi_{1,-1} - \Psi_{-1,1}) \quad (\text{II.46})$$

donde

$$\Psi_{m,-m} = | 1s, \bar{1}s, 2s, \bar{2}s, 2p_m, \bar{2p}_{-m} |$$

Alternativamente, la ec.(II.46) puede expresarse determinantalmente como sigue:

$$\Psi_{1S} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left| 1s, \bar{1}s, 2s, \bar{2}s, \left[ 2p_0, \bar{2p}_0 - 2p_1, \bar{2p}_{-1} - \right. \right. \\ \left. \left. - \bar{2p}_{-1}, 2p_1 \right] \right| \quad (\text{II.47})$$

Las funciones (II.44) con  $|m| = 1$  y (II.47), son funciones de capa abierta características dentro del esquema RHF. Las mismas, contienen un grupo de capas cerradas y -en este caso- una única capa abierta (la 2p), que determinará las propiedades de simetría de la función de onda.

Pasemos entonces a considerar una definición general del modelo RHF. Dada una base de  $K$  spin-orbitales  $\phi_n$ , se pueden construir

$$\eta = \frac{M!}{N! (M-N)!}$$

determinantes de Slater independientes ( $\Psi_I$ ) para un sistema de  $N$  electrones, que se corresponden con los  $K$  modos distintos de selección de  $N$  spin-orbitales de los  $M$  totales. La función de onda más general que puede obtenerse a partir de estos S.O. para cualquier estado, es la combinación lineal

$$\Psi = \sum_{I=1}^K c_I \Psi_I \quad (II.48)$$

Si se aumenta el número de funciones base indefinidamente, tornando completa la base, el conjunto de determinantes de Slater también será completo y la función de onda se puede hacer converger finalmente a una autofunción exacta del hamiltoniano  $\hat{H}$  del sistema, a través de una elección apropiada de los coeficientes  $c_I$ . La descripción RHF de un estado de un sistema de  $N$  electrones, es aquella expansión del tipo (II.48), que contenga el menor número posible de determinantes de Slater consistentes con las propiedades de simetría del estado analizado, siendo los orbitales del determinante, orbitales de simetría distribuidos en conjuntos de  $l_i$  orbitales espacialmente degenerados. Cada conjunto presentará distintas propiedades de simetría y sus integrantes estarán asociados a ambos factores de spin,  $\alpha$  y  $\beta$ , para dar una capa de  $2l_i$  spin-orbitales.

Si el número de determinantes que se requieren para representar un estado de capa abierta supera la unidad, los coeficientes  $c_I$  se determinan completamente por simetría (proyectando) y por normalización.

Para estados de capa abierta que contienen una única capa incompleta, la energía puede expresarse en general como sigue:

$$E = 2 \sum_k f_k + \sum_k \sum_l (2 J_{kl} - K_{kl}) + \quad (II.49)$$

$$+ \gamma \left\{ 2 \sum_m f_m + \gamma \sum_m \sum_n (2 a J_{mn} - b K_{mn}) \right\} +$$

$$+ 2 \gamma \sum_k \sum_m (2 J_{km} - K_{km}) + \sum_{\alpha > \beta} \sum_{\ell} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha \beta}}$$

Los índices  $k$  y  $l$  se refieren a orbitales pertenecientes a capas

cerradas; los  $m$  y  $n$ , en cambio, a orbitales de la capa abierta. El factor  $\gamma$  ( $0 \leq \gamma \leq 1$ ) es el 'factor de ocupación fraccionaria' de la capa incompleta y se calcula dividiendo el número de electrones en la capa, por el número total de S.O. que la constituyen. Los números  $a$  y  $b$ , constantes, dependen de los coeficientes de la combinación de simetría adaptada (II.48), para el estado particular que se considera. El primer grupo de términos en (II.49), representa la energía de las capas cerradas solamente, el segundo representa la energía de la capa abierta y el tercero, la interacción entre ambas.

Tras la aplicación del principio variacional a la ec. (II.49), sujeto a la condición de que los S.O. sean ortonormales, se obtienen dos conjuntos de ecuaciones RHF<sup>(14)</sup>

$$\begin{aligned} \hat{h}_c^{\text{RHF}} \psi_k &= \epsilon_k \psi_k \\ \hat{h}_o^{\text{RHF}} \psi_m &= \epsilon_m \psi_m \end{aligned} \quad (\text{II.50})$$

donde ambos operadores son totalmente simétricos y corresponden, el primero ( $\hat{h}_c^{\text{RHF}}$ ) a los orbitales de la capa cerrada y el segundo ( $\hat{h}_o^{\text{RHF}}$ ) a los de capa abierta. Ambos operadores —funciones algo complejas de todos los orbitales ocupados y de  $a$ ,  $b$  y  $\gamma$ —, se pueden combinar para dar un único operador Hartree-Fock, cuyas autofunciones incluyen tanto los orbitales de la capa completa como los de la incompleta<sup>(15)</sup>.

Se pueden hallar otros métodos para el estudio de capas abiertas mediante el tratamiento SCF; por ejemplo, los desarrollados por Birss y Fraga<sup>(16)</sup> y por Berthier<sup>(17)</sup>.

## II-7. El teorema de Koopmans

Las energías orbitales son importantes en el sentido de que permiten estimar las energías de unión de los electrones en un átomo o en una molécula. Estas últimas pueden medirse experimentalmente a través de métodos espectroscópicos (photoelectron spectroscopy)<sup>(18)</sup>. Por otra parte, el proceso de ionización que implica la expulsión de un electrón, puede pensarse como si ocurriera en dos etapas ficticias<sup>(19)</sup>:



- 1°) El electrón es emitido en forma instantánea, dejando un 'agujero' en la distribución electrónica y sin alterar el esquema de ocupación de los orbitales del estado fundamental por parte del resto de los electrones del sistema.
- 2°) Los electrones pasivos sufren un proceso de relajación, acelerando al electrón emitido, por efectos de esta redistribución electrónica.

Si consideramos sólo al primer paso como el descriptivo de un proceso de ionización, tendremos una aproximación a la energía de unión electrónica a través del teorema de Koopmans<sup>(20)</sup> según el cual, si suponemos que los orbitales de un ión son los mismos que los de una molécula neutra, la energía de unión de un electrón viene dada por su energía orbital en el estado inicial. Veamos: de acuerdo con lo visto en la secc.(II-6.a), la energía total de un sistema de N electrones -ec.(II.37)-, se expresa

$$E = 2 \sum_{n=1}^{N/2} f_n + \sum_{m=1}^{N/2} \sum_{n=1}^{N/2} (2 J_{mn} - K_{mn}) + \sum_{\alpha > \beta} \sum_{\beta=1}^{\nu} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}$$

La función de onda del mismo será, por lo que hemos visto, del tipo

$$\Psi = | \phi_1, \bar{\phi}_1, \phi_2, \bar{\phi}_2, \dots, \phi_{N/2}, \bar{\phi}_{N/2} | \quad (II.51)$$

Si consideramos ahora un sistema de (N-1) electrones cuya función de onda se construye a partir de los orbitales de (II.51), ella será

$$\Psi_{+}^{(k)} = | \phi_1, \bar{\phi}_1, \phi_2, \bar{\phi}_2, \dots, \phi_{k-1}, \bar{\phi}_{k-1}, \phi_k, \phi_{k+1}, \bar{\phi}_{k+1}, \dots, \phi_{N/2}, \bar{\phi}_{N/2} | \quad (II.52)$$

donde hemos eliminado un electrón del orbital  $\phi_k$ . Procediendo en forma análoga para un sistema de (N+1) electrones, pero agregando un orbital  $\phi_m$ , tendremos

$$\Psi_{-}^{(m)} = | \phi_1, \bar{\phi}_1, \phi_2, \bar{\phi}_2, \dots, \phi_{N/2}, \bar{\phi}_{N/2}, \phi_m | \quad (II.53)$$

Podemos decir que (II.52) y (II.53) son las respectivas funciones determinantes del catión y del anión relativos al sistema descrito por (II.51); las energías correspondientes, derivadas de (II.37), pero utilizando la expresión (II.40.b), son iguales a

$$E_+^{(k)} = E - \epsilon_k = \sum_{n=1}^{N/2} (f_n + \epsilon_n) - \epsilon_k + \sum_{\alpha > \beta} \sum_{\beta=1}^{\nu} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}$$

$$E_-^{(m)} = E + \epsilon_m = \sum_{n=1}^{N/2} (f_n + \epsilon_n) + \epsilon_m + \sum_{\alpha > \beta} \sum_{\beta=1}^{\nu} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}$$

Luego, es inmediato que, siendo E la energía del sistema neutro,

$$\begin{aligned} E_+^{(k)} - E &= -\epsilon_k \\ E_-^{(m)} - E &= \epsilon_m \end{aligned} \quad (II.54)$$

Así es como por medio del teorema de Koopmans, es posible adjudicar sendas interpretaciones físicas a las expresiones (II.54), considerándolas como el potencial de ionización la primera y como la afinidad electrónica la segunda, del sistema (II.51). Si  $\phi_k$  es el orbital ocupado de más alta energía, por ejemplo,  $-\epsilon_k$  representa una aproximación al primer potencial de ionización del sistema estudiado.

Ejemplo: ionización del hidruro de litio (LiH)

El estado fundamental del LiH tiene la configuración (vista en la secc.(II-6.a))

$$\Psi = \left| 1\sigma, \overline{1\sigma}, 2\sigma, \overline{2\sigma} \right|$$

y la energía

$$\begin{aligned} E = 2f_{1\sigma} + 2f_{2\sigma} + J_{1\sigma,1\sigma} + J_{2\sigma,2\sigma} + 4J_{1\sigma,2\sigma} - \\ - 2K_{1\sigma,2\sigma} + \frac{3}{R_{LiH}} \end{aligned}$$

La función de onda y la energía correspondientes al estado que se obtiene al emitir en forma instantánea un electrón del orbital  $2\sigma$ , serán

$$\Psi_+ = |1\sigma, \overline{1\sigma}, 2\sigma|$$

$$E_+ = 2f_{1\sigma} + f_{2\sigma} + J_{1\sigma,1\sigma} + 2 J_{1\sigma,2\sigma} - K_{1\sigma,2\sigma} + \frac{3}{R_{LiH}}$$

En consecuencia, la energía de ionización es igual a

$$E_+ - E = - [f_{2\sigma} + J_{2\sigma,2\sigma} + 2 J_{1\sigma,2\sigma} - K_{1\sigma,2\sigma}] = - \epsilon_{2\sigma} \quad (II.55)$$

Resulta evidente, sin embargo, que la aproximación que nos ocupa sobreestima la energía de unión, por considerar el proceso de ionización sólo parcialmente.

El teorema de Koopmans vale estrictamente sólo para el modelo no restringido de Hartree-Fock y para estados de capa cerrada en el modelo RHF. En general, no resulta válido para estados de capas incompletas, por lo cual debe usarse con precaución<sup>(21,22)</sup>.

## II-8. El momento dipolar

Teniendo en cuenta que en reiteradas oportunidades habremos de referirnos a los valores del momento dipolar de determinadas moléculas, resulta oportuno aclarar cómo se lo calcula cuánticamente.

La expresión clásica del momento dipolar de un sistema de  $\nu$  núcleos situados en los puntos  $\vec{R}_\alpha$  y  $N$  electrones en las posiciones  $\vec{r}_i$ , es igual a

$$\vec{\mu} = e \sum_{\alpha=1}^{\nu} Z_\alpha \vec{R}_\alpha - e \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \quad (II.56)$$

Si la molécula es eléctricamente neutra, el momento dipolar resulta independiente de la posición del origen de coordenadas del sistema.

El valor del momento dipolar en un estado descrito por una función  $\Psi$  normalizada, se define como el valor medio

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu} \rangle &= \langle \Psi | \vec{\mu} | \Psi \rangle = \\ &= e \sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} \vec{R}_{\alpha} - e \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \vec{r}_i | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.57})$$

Para una función monodeterminantal tendremos

$$\langle \vec{\mu} \rangle = e \sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} \vec{R}_{\alpha} - e \sum_{n=1}^N \vec{\mu}_n \quad (\text{II.58})$$

donde  $-e\vec{\mu}_n$  es la contribución correspondiente a un electrón en un orbital  $\Psi_n$  :

$$\vec{\mu}_n = \langle \Psi_n | \vec{r} | \Psi_n \rangle$$

Se puede observar en la Tabla II.1 , los valores de algunos momentos dipolares calculados a partir de funciones RHF exactas y compararlos con los valores experimentales.

Tabla II.1: Momentos dipolares experimentales y calculados (RHF)<sup>(23)</sup>

Molécula	$\mu(\text{RHF})/\text{D}$	$\mu(\text{exp.})/\text{D}$
LiF	6.30	6.28
CO	0.28	- 0.11
HCN	3.29	2.95
NNO	0.64	0.18
FCN	2.28	2.17

Los valores positivos indican una polaridad + - , para el caso de moléculas lineales y en el sentido en que se hallan escritas.

En general, es dable esperar resultados con un error de  $\sim 0.5$  D para las moléculas menos polares. El caso del CO, inclusive, pone de manifiesto que la aproximación orbital puede llegar a describir incorrectamente la polaridad, cuando se trata de moléculas con momento dipolar muy pequeño. En tales casos, resulta conveniente efectuar un cálculo más completo (interacción de configuraciones,<sup>(24)</sup> por ejemplo).

## II-9. La correlación electrónica

La aproximación orbital representa el punto de partida de varios de los métodos desarrollados para el cálculo de la solución exacta de la ecuación de Schrödinger.

Se puede escribir el autovalor del hamiltoniano no relativista de un sistema aislado, como una suma:

$$E = E_{\text{HF}} + E_{\text{C}}$$

siendo  $E_{\text{HF}}$  la energía Hartree-Fock y  $E_{\text{C}}$  un término cuyo objeto es corregir las deficiencias de la aproximación orbital y cuya denominación es 'energía de correlación electrónica'.

La definición de  $E_{\text{C}}$  dependerá del modelo Hartree-Fock particular usado para calcular  $E_{\text{HF}}$ . Esta energía de correlación es mínima si se calcula  $E_{\text{HF}}$  para un modelo totalmente irrestricto o, si se exige que la función de onda Hartree-Fock cumpla correctamente con las propiedades de simetría, en el caso del modelo extendido. En general, la convención establecida es que debido a que la mayor parte de los cálculos orbitales se llevan a cabo con el esquema restringido de Hartree-Fock, la energía de correlación se define como la diferencia entre la energía exacta no relativista y la energía RHF :

$$E = E_{\text{RHF}} + E_{\text{C}} \quad (\text{II.59})$$

$E_{\text{C}}$  contiene entonces contribuciones que se pueden obtener incluso dentro de la aproximación orbital, mediante la eliminación de las res--

tricciones de la doble ocupación y de simetría, vistas en secciones precedentes.

Nos referiremos ahora en forma superficial, a la naturaleza misma de la correlación electrónica.

En general, no es correcto considerar que la probabilidad de hallar un electrón en determinada posición en un orbital, sea independiente de la posición del otro electrón que también puede ocuparlo: la repulsión coulombiana entre ellos exige que la probabilidad de hallar un electrón en  $\vec{r}$  disminuya a medida que el otro se aproxima a ese punto. Es así que la interacción electrostática entre los electrones, crea alrededor de cada uno de ellos un espacio denominado "agujero de Coulomb", en el que se ve disminuida la probabilidad de hallar algún otro electrón. Desde esta óptica es posible distinguir para la correlación electrónica, dos aspectos: una correlación radial, según la cual los electrones tienden a situarse a distancias diferentes del núcleo y una correlación angular, por la que los electrones tienden a situarse en puntos opuestos con referencia al núcleo. Parte de la correlación radial puede obtenerse eliminando la restricción de doble ocupación de los orbitales en el modelo RHF, en tanto que la correlación angular puede ser descripta eliminando la restricción relacionada con la simetría en el mismo modelo.<sup>(13)</sup> Aun cuando el modelo extendido de Hartree-Fock ofrezca una solución atractiva y simple desde un punto de vista físico, el mismo no consiste en una solución exacta de la ecuación de Schrödinger y para un cálculo más completo, se recurre finalmente al método C.I. (interacción configuracional), del que dimos un breve adelanto al final de la sección (II-6.b).

En el modelo RHF, no se contempla en verdad, ninguna correlación para los movimientos de los electrones con spines opuestos. En cambio, el principio de Pauli correlaciona en gran medida el movimiento de los electrones de spines iguales. Así, se crea en este caso un espacio alrededor del electrón, el "agujero de Fermi", donde es muy poco probable hallar otro electrón de igual spin, anulándose la función de onda cuando dos electrones de este tipo coinciden en el espacio. Por esta razón, la mayor parte de la energía correlacional se halla asociada a electrones con spines opuestos. También es cierto que en la aproximación orbital, dos electrones situados en un mismo orbital

se hallan más próximos uno a otro que cuando ocupan orbitales diferentes. En consecuencia, la energía correlacional de un par en un mismo orbital es en general mayor que cuando los electrones se hallan en sendos orbitales.

Por último, a pesar de que  $E_C$  es en general menor al 1% de la energía electrónica total del sistema, es sin embargo mucho mayor que los cambios de energía que son de interés químico. Por ello, cuando se efectúan cálculos referidos a estos cambios, es necesario incluir en proporción limitada al menos, la interacción configuracional (C.I.), a fin de equilibrar las precisiones de las energías de los varios estados involucrados.

## II-10. Interacción configuracional

Como hemos visto -Secc.(II-6.b)-, es posible expresar la función de onda de un sistema N-electrónico, como una combinación lineal de un conjunto completo de determinantes de Slater. Cada uno de éstos es una configuración spin-orbital que representa una distribución particular de los N electrones en los S.O. disponibles. Algunos determinantes, sin embargo, pueden no presentar las propiedades adecuadas de simetría espacial y de spin del estado en cuestión y pueden entonces no contribuir a la función de onda. Suele entonces reemplazarse a los determinantes de Slater individuales, por combinaciones lineales de determinantes de simetría adaptada, construidas a través de proyectores, por ejemplo. Cada una de estas combinaciones de simetría adaptada se denomina configuración y se incluyen en la expansión de la función, sólo aquellas que cumplen con las propiedades de simetría correctas.

Si denotamos el conjunto de determinantes de Slater por  $\Psi_I$  ( $I= 0,1,2,\dots$ ), la función de onda exacta de un estado será

$$\Psi = \sum_I c_I \Psi_I$$

Si los orbitales (y por ende  $\Psi_I$ ) son funciones fijas y conocidas, la resolución se reduce a un problema secular, como se describió en (I-3). Aun así, no es posible resolver un problema de dimensión in-

finita y se hace imprescindible la selección de orbitales que hagan que la expansión C.I. converja rápidamente, así como la predicción de qué configuraciones resultan de una contribución significativa a la función de onda, debiendo por lo tanto ser incluidas en la expansión C.I.. Por ejemplo, podemos suponer que las configuraciones que conducen a una correcta descripción de la disociación molecular, serán las que darán cuenta de la mayor parte de la  $E_C$ . Luego, a través de un cálculo SCF-multiconfiguracional, se optimizan mediante el método variacional los orbitales a partir de los que se construyeron las configuraciones elegidas. Para la teoría Hartree-Fock, la función de onda multiconfiguracional se aborda de manera enteramente análoga a la de una función uniconfiguracional.

Finalmente, las desventajas del cálculo C.I. se encuentran en su costo y en la imposibilidad de interpretar físicamente, en términos familiares o conocidos, las funciones de onda resultantes.



## CAPITULO III

### LA REPRESENTACION DE LOS ORBITALES

Nos hemos ocupado, hasta el momento, de presentar algunas de las que podríamos llamar "herramientas disponibles" para el cálculo de funciones de onda atómicas y moleculares. Estas funciones se expresan casi siempre en términos de orbitales, ya sea bajo la forma de una única configuración en la aproximación orbital, o bien como una combinación lineal de configuraciones.

Debemos encarar ahora los problemas prácticos de la representación y del cálculo de los orbitales: ¿Cuál es la implementación práctica de la teoría de Hartree-Fock? En particular, ¿cómo se efectúa la solución de las ecuaciones de Hartree-Fock dentro del esquema restricto?

A estas preguntas que acabamos de formular, trataremos de dar una respuesta en este capítulo. Consideramos digno de puntualizar, sin embargo, que buena parte de los procedimientos que habremos de ver, pueden extrapolarse sin mayores inconvenientes a los otros esquemas del tratamiento Hartree-Fock.

#### III-1. Formulación matricial de la teoría Hartree-Fock

La función de onda para un sistema N-electrónico que se encuentra en un estado de capa cerrada, dentro del modelo restricto de Hartree-Fock, está representada por un determinante de Slater construido a partir de N/2 orbitales doblemente ocupados. Hemos visto (sección II-6.a)-, que el mismo se expresa

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_1 & \bar{\psi}_1 & \psi_2 & \bar{\psi}_2 & \dots & \psi_{N/2} & \bar{\psi}_{N/2} \end{vmatrix} \quad (\text{III.1})$$

en tanto que la energía es igual a

$$E = 2 \sum_{n=1}^{N/2} f_n + \sum_{m=1}^{N/2} \sum_{n=1}^{N/2} (2J_{mn} - K_{mn}) + \sum_{\alpha > \beta} \sum_{\beta=1}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (\text{III.2})$$

Asimismo, la minimización de la energía con respecto a variaciones arbitrarias de los orbitales, bajo la condición de que éstos sean ortonormales, nos condujo a las ecuaciones RHF -ecs.(II.38)-:

$$\hat{h}^{RHF} \psi_n = \epsilon_n \psi_n \quad (III.3)$$

Los orbitales se calculan o bien en forma numérica, o bien como funciones analíticas conteniendo un número infinito de parámetros variacionales. En la práctica, si bien fue posible obtener soluciones numéricas bastante precisas para el caso de átomos<sup>(25,26)</sup>, los orbitales no presentan una forma totalmente general y la minimización de la energía conduce entonces a un conjunto de ecuaciones Hartree-Fock aproximadas.

La representación más común de orbitales, tanto atómicos como moleculares, viene dada por combinaciones lineales de algún conjunto de funciones unielectrónicas conocidas. Así, de un conjunto de  $M$  funciones linealmente independientes,  $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_M$ , se pueden construir  $M$  orbitales linealmente independientes

$$\psi_n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^M c_{in} \chi_i(\vec{r}) \quad n=1,2, \dots, M \quad (III.4)$$

La energía (III.2) se torna de esta manera en una función de los coeficientes de expansión  $c_{in}$  de los  $N/2$  orbitales ocupados. La minimización de la energía respecto a dichos coeficientes, origina un conjunto de  $M$  ecuaciones seculares de la forma

$$\sum_{j=1}^M (H_{ij} - \epsilon S_{ij}) c_j = 0 \quad i=1,2, \dots, M \quad (III.5)$$

donde

$$H_{ij} = \langle \chi_i | \hat{h}^{RHF} | \chi_j \rangle$$

$$S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle$$

$\hat{h}^{RHF}$  tiene exactamente la misma forma que el operador RHF

$$\hat{h}^{\text{RHF}} = \hat{f} + 2\hat{J} - \hat{K}$$

con la salvedad de que en los operadores de Coulomb y de intercambio, los  $N/2$  orbitales ocupados se han reemplazado por las combinaciones lineales (III.4). Entonces,

$$H_{ij} = f_{ij} + \sum_{m=1}^{N/2} \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M c_{km}^* c_{lm} \left\{ 2[ij|kl] - [il|kj] \right\} \quad (\text{III.6})$$

donde

$$f_{ij} = \langle x_i | \hat{f} | x_j \rangle$$

$$[ij|kl] = \langle x_i(1)x_k(2) | 1/r_{12} | x_j(1)x_l(2) \rangle \quad (\text{III.7})$$

Se puede argumentar, como lo hicimos en la secc.(I-3), que una solución no trivial de la ec.(III.5), se obtiene eligiendo una energía orbital  $\epsilon$  de manera tal que el determinante secular de los elementos  $(H_{ij} - \epsilon S_{ij})$  sea nulo:

$$\det(H_{ij} - \epsilon S_{ij}) = 0 \quad (\text{III.8})$$

El determinante secular es un polinomio de grado  $M$  en la energía orbital, que presenta  $M$  raíces

$$\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \epsilon_3 \leq \dots \leq \epsilon_M$$

Para cada energía  $\epsilon_n$ , se obtiene un orbital del tipo (III.4), luego de resolver las ecuaciones seculares y de normalizar la función. Los orbitales resultantes son, ciertamente, ortogonales. Si el estado que nos interesa es un estado de capa cerrada, la función de onda del tipo (III.1) se obtiene seleccionando los  $N/2$  orbitales de energía más baja, para luego ocuparlos doblemente.

Las ecuaciones (III.5) se pueden escribir en forma matricial

$$H C = \epsilon S C \quad (\text{III.9})$$

donde  $H$  y  $S$  son matrices cuadradas de orden  $M$ , cuyos elementos son los  $H_{ij}$  y los  $S_{ij}$ ;  $C$  es un vector columna cuyos elementos son los coeficientes  $c_j$ .

La matriz  $H$  es una representación del operador Hartree-Fock  $\hat{h}^{RHF}$ , en términos de la base constituida por las  $M$  funciones  $\chi_i$ ; sus autovectores integran un conjunto de  $M$  orbitales RHF aproximados. Si se aumenta el número de funciones base, es posible obtener mejores aproximaciones a un número también mayor de orbitales. Si se aumenta  $M$  indefinidamente y la base, en consecuencia, se torna completa, la ecuación matricial (III.9) resulta totalmente equivalente a la ecuación de autovalores de Hartree-Fock

$$\hat{h}^{RHF} \psi = \epsilon \psi$$

Asimismo, serán coincidentes los autovalores y las autofunciones, hallándose estas últimas expresadas en la forma (III.4), esto es, como combinación lineal de las funciones base.

Lo precedente, puede ser extendido fácilmente al caso de capas abiertas.

### III-1.a El método autoconsistente

Sabemos que el operador  $\hat{h}^{RHF}$  es una función de los orbitales ocupados -secc.(II-5.a)-. Su representante  $H$  es una función de los coeficientes de expansión  $c_{in}$  de dichos orbitales. Hace falta, por lo tanto, resolver el problema matricial de autovalores (III.9) por medio de algún método iterativo y, tal como se discutió en (II-5.a), el más difundido es el SCF. Para el presente caso, el esquema válido será

$$\dots \rightarrow C_n^{(i)} \rightarrow H^{(i)} \rightarrow C_n^{(i+1)} \rightarrow H^{(i+1)} \rightarrow \dots$$

Para la matriz hamiltoniana original  $H^{(0)}$ , se elige un conjunto inicial de vectores  $C_n^{(0)}$  adecuadamente seleccionados, para representar los orbitales ocupados. Los autovectores  $C_n^{(1)}$  de  $H^{(0)}$  se utilizan entonces en la construcción de la nueva matriz  $H^{(1)}$ , de autovalores  $C_n^{(2)}$ . El ciclo iterativo continúa hasta tanto las soluciones sean autoconsistentes: esto significa que los autovectores  $C_n^{(i+1)}$

y los autovalores  $\epsilon_n^{(i+1)}$  coincidan, dentro de cierta tolerancia preestablecida, con los  $\epsilon_n^{(i)}$  y  $\epsilon_n^{(i)}$ .

Dado que para una base finita, la ec.(III.9) no puede ofrecer orbitales Hartree-Fock exactos, las ecuaciones RHF aproximadas a las cuales ella representa, terminan por ser a menudo distinguidas (desde el punto de vista formal), de las ecuaciones exactas RHF (III.3), mediante una denominación alternativa. Es común que se las identifique como ecuaciones SCF, ecuaciones RHF-SCF o ecuaciones de Roothaan; este último nombre es en honor del autor de una de las primeras formulaciones matriciales de carácter general, de la teoría Hartree-Fock<sup>(14, 27)</sup>. Similarmente, las soluciones se conocen como orbitales y energías SCF, reservándose el prefijo RHF para las soluciones exactas (III.3).

Dada una base de funciones  $\chi_i$  unielectrónicas, el problema de Hartree-Fock se reduce a la evaluación de elementos de matriz  $H_{ij}$  y  $S_{ij}$ , y a la solución iterativa de la ecuación matricial de autovalores (III.9). Nos resta analizar el problema de cómo elegir las funciones base.

### III-2. Orbitales atómicos

A los efectos del cálculo SCF atómico, la forma más conveniente de representar los orbitales atómicos (O.A.), es mediante combinaciones lineales de ciertas funciones exponenciales denominadas funciones de Slater u orbitales tipo Slater (STO, Slater Type Orbitals), que presentan la forma general

$$\chi_{nlm}(\vec{r}, \zeta) = R_{nl}(r, \zeta) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{III.10})$$

siendo

$$R_{nl}(r, \zeta) = r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (n \geq 1) \quad (\text{III.11})$$

La función angular  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  es un armónico esférico normalizado, conocido a partir de las soluciones del problema del átomo de hidrógeno. Esta función es la que determina las propiedades de simetría espacial del orbital.

Los STO se identifican normalmente de acuerdo con los símbolos  $n, l, m$ : por ejemplo, para un  $n=2$  y  $l=0$  se tiene un STO  $2s$ ; para  $n=3$  y  $l=1$ , se define un STO  $3p_m$ . El exponente  $\zeta$  (zeta) es un parámetro obtenido variacionalmente en algún cálculo atómico particular.

De esta manera, un O.A. con números cuánticos azimutal y magnético iguales a  $l$  y  $m$ , respectivamente, será una combinación lineal de funciones base (III.10), de acuerdo con la expresión

$$\Psi = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{III.12})$$

donde

$$R(r) = \sum_n \sum_i c_{ni} R_{nl}(r, \zeta_i) \quad (\text{III.13})$$

Una de las sumas se efectúa sobre un conjunto de valores de  $n$  y para cada  $n$ , hay una suma dependiente de un conjunto de valores de exponentes  $\zeta_i$ . Dado un conjunto de STO con valores de zeta ( $\zeta$ ) definidos, se calculan los coeficientes de la expansión como soluciones de las ecuaciones SCF. La optimización de los exponentes requiere una solución aparte de las ecuaciones SCF para cada valor de zeta y el conjunto óptimo se obtiene cuando se alcanza el mínimo de energía total.

Así se han efectuado cálculos RHF con apreciable precisión, para el estado fundamental y algunos de los excitados más bajos de numerosos átomos e iones<sup>(28,29)</sup>. Se ha encontrado en general, que se requiere una base de tres a cinco STO por O.A. para obtener funciones de onda SCF de "alta precisión" y energías cercanas al límite RHF. Para muchos propósitos químicos, sin embargo, se alcanzan precisiones más que aceptables a partir de una base de dos STO por O.A.: esta base es conocida como "base doble-zeta" (DZ). Ciertamente, una función de onda construida con una "base mínima", esto es un STO por O.A., es menos precisa pero ofrece a menudo una buena representación cualitativa del sistema.

En la Tabla III.1, se muestran las energías SCF obtenidas por medio de cálculos utilizando tres bases diferentes, para los estados fundamentales de los átomos de la primera fila, el helio y algunos átomos de la segunda fila. Préstese atención a las precisiones rela-

tivas de los valores obtenidos con las bases mínima y DZ, dado que éstas son utilizadas con frecuencia como medidas de calidad de las funciones orbitales moleculares.

Tabla III.1: Energía SCF (en hartrees) de estados atómicos fundamentales obtenidas mediante diferentes bases

Átomo	Mínima <sup>a</sup>	Doble zeta <sup>b</sup>	Alta precisión <sup>c</sup>
He	-2.84765	-2.86167	-2.86168
Li	-7.41848	-7.43272	-7.43273
Be	-14.55674	-14.57237	-14.57302
B	-24.49837	-24.52792	-24.52906
C	-37.62239	-37.68675	-37.68862
N	-54.26890	-54.39795	-54.40093
O	-74.54037	-74.80432	-74.80930
F	-98.94211	-99.40130	-99.40933
Ne	-127.81218	-128.53508	-128.54708
Mg	-198.85779	-199.60702	-199.61461
Si	-288.08996	-288.85120	-288.85434
Cl	-458.52369	-459.47962	-459.48204
Ar	-525.76525	-526.81512	-526.81748

a: refs.(30,31) – b: ref.(31) – c: refs.(29,31)

Se observa en general que para los estados fundamentales de los átomos hasta el argón, el error absoluto en la energía SCF para la base DZ varía, en promedio, entre  $\sim 4 \cdot 10^{-3}$  hartrees (10.5 kJ/mol) y  $\sim 12 \cdot 10^{-3}$  hartrees (31.5 kJ/mol). Por otra parte, para la base mínima el error varía entre  $\sim 14 \cdot 10^{-3}$  hartrees (36.8 kJ/mol) y  $\sim 5 \cdot 10^{-1}$  hartrees (1313 kJ/mol). En el caso particular del argón, el error se eleva a 1.05 hartree (2757 kJ/mol).

Las energías que interesan en química (energías de excitación, de reacción), rara vez superan 1 hartree (2626 kJ/mol); son en general mucho más pequeñas y su magnitud es por ello comparable a la de los errores en las energías SCF de las bases mínimas.

Tabla III.2: Exponentes orbitales  $\zeta$  de las bases STO mínima y doble-zeta optimizadas para los átomos helio a neón

	M i n i m a (a)			D o b l e				Z e t a (b)		
	1s	2s	2p	1s	1s'	2s	2s'	2p	2p'	
He	1.6875			1.4546	2.9156					
Li	2.6906	0.6396		2.4823	4.6875	0.6716	1.9757			
Be	3.6848	0.9560		3.3476	5.5430	0.5886	1.0090			
B	4.6794	1.2881	1.2107	4.2448	6.5450	0.8788	1.4142	1.0043	2.2116	
C	5.6727	1.6083	1.5679	5.1117	7.4831	1.1635	1.8366	1.2549	2.7238	
N	6.6651	1.9237	1.9170	5.9989	8.5276	1.4147	2.2523	1.4961	3.2390	
O	7.6579	2.2458	2.2266	6.8758	9.5507	1.6603	2.6709	1.6555	3.6856	
F	8.6501	2.5638	2.5500	7.7159	10.5136	1.9333	3.1202	1.8470	4.1746	
Ne	9.6421	2.8792	2.8792	8.6081	11.5976	2.1619	3.5247	2.0530	4.6784	

(a): refs.(30,31) - (b): refs.(29,31)



En la Tabla III.2, se muestran los valores de los exponentes  $\zeta$  de las bases mínima y DZ, derivados de los cálculos SCF para el estado fundamental de los átomos de la primera fila y del helio. Se observa que cada STO de la base mínima, se ve reemplazado en la DZ por un par de funciones cuyos valores  $\zeta$  - salvo para el 2s del Li - se hallan situados por encima y por debajo del de aquél. Este reemplazo de un único STO por una función "interior" y otra "exterior", hace especialmente valiosa a la base doble-zeta en su uso en un cálculo molecular: ella permite que los O.A. se contraigan o se expandan en el entorno molecular, de acuerdo con las exigencias del caso.

### III-3. El método OM-CLOA

La representación más útil y de más amplia aplicabilidad de un orbital molecular (O.M.) es una combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA). Antes de los años sesenta, durante lo que se podría considerar la "era precomputacional" de la química cuántica, estos O.A. eran vislumbrados en general, ya fuera como orbitales Hartree-Fock de los átomos separados o bien como simples representaciones del tipo de un único STO.

Actualmente, en los cálculos corrientes de O.M., se entiende por "orbital atómico" a cualquier función monocéntrica conveniente, que se halle en general - pero no invariablemente - centrada en un núcleo de la molécula. Si a una función base tal la denotamos  $\chi_i$ , los O.M. tienen entonces la forma

$$\Psi_n = \sum_i c_{in} \chi_i$$

donde en la aproximación orbital, los coeficientes  $c_{in}$  se calculan a través de un procedimiento SCF.

Para la construcción de O.M. se usan generalmente dos tipos de base: las funciones de Slater y las gaussianas. Cada una de ellas presenta una serie de ventajas y desventajas, lo cual analizaremos brevemente a continuación.

### III-4. Orbitales moleculares tipo Slater

Para poder construir O.M. a partir de los STO, los "orbitales atómicos" pueden provenir de diversas fuentes:

- i ) orbitales SCF calculados para átomos separados
- ii) orbitales individuales derivados de cálculos atómicos
- iii) los STO anteriores, pero con exponentes optimizados para la molécula considerada
- iv) los STO de ii) ó de iii), suplidos de funciones adicionales que permitan describir la distorsión o polarización de los O.A. en el entorno molecular; por ejemplo, las funciones tipo p sirven para describir la polarización de los orbitales s ; las de tipo d , para la polarización de los orbitales p .

Al progresar de i) á iv), la flexibilidad y la precisión crecen indudablemente, pero también lo hace la labor computacional involucrada.

En la Tabla III.3 , se reflejan los resultados que arrojaron varios cálculos SCF efectuados con distintas bases STO, para el estado de capa cerrada  $^1\Sigma^+$  del monóxido de carbono.

Nota: El símbolo  $^1\Sigma^+$  corresponde al término electrónico molecular, brindándonos la siguiente información: el 1 indica que se trata de un estado singlete -ver nota secc.(II-6.b)- ; la letra griega  $\Sigma$  (sigma), implica que el autovalor del operador proyección del momento angular orbital de la molécula sobre el eje internuclear z , vale cero; el signo + indica finalmente, que la función molecular de estado no cambia de signo con respecto a la reflexión de las coordenadas electrónicas en el plano que contiene al eje z .

Los resultados expuestos nos servirán para poder extraer algunas conclusiones generales.

En primer lugar, la optimización en la molécula de los exponentes  $\xi$  de la base mínima, no determina normalmente una mejora significativa para la energía u otras propiedades moleculares. Esto resulta aún más cierto, cuando se utiliza una base DZ o inclusive o

Tabla III.3 : Energía total, de disociación y momento dipolar obtenidos mediante cálculos SCF en términos de STO , para el estado fundamental del CO a  $2.132 a_0$  (exp.)

Base	Refer.	-E (hartree)	D <sub>e</sub> (hartree)	$\mu$ (D)
Mínima con $\zeta$ atómico	(33)	112.326	0.163	-0.59
Mínima con $\zeta$ optimiz.	(34)	112.391	0.228	-0.46
DZ con $\zeta$ atómico	(23)	112.676	0.185	0.60
DZ con $\zeta$ atómico + un conjunto de func. 3d de polarización	"	112.770	0.279	0.14
SCF precisa (RHF)	"	112.789	0.291	0.28

tra mayor. Por este motivo y por el considerable esfuerzo de carácter computacional que se demanda de otro modo, los O.M. suelen construirse empleando funciones base atómicas con los valores atómicos de  $\zeta$  . Solamente en el caso del orbital 1s del hidrógeno, el exponente se aumenta en la molécula de 1.0 (valor para el átomo aislado) a 1.2, para poder describir una contracción del orbital en el espacio molecular.

Segundo, para algunas propiedades no es posible obtener valores que resulten comparables con los valores precisos RHF, en los casos en que se empleen bases inferiores a una DZ más alguna función de polarización. Para los átomos del B al Ne , una base de este tipo comprende la DZ atómica, más un conjunto de cinco funciones 3d que reflejen la polarización de los O.A. 2p en el ámbito molecular. En el caso del hidrógeno, la base se construye a partir de dos STO tipo s y un conjunto de funciones de polarización 2p.

Por último, siendo el momento dipolar del CO la diferencia entre dos considerables contribuciones de carga por parte de los núcleos y de los electrones, los resultados de la Tabla III.3 parecen demostrar que la aproximación orbital, altamente precisa en muchos casos, no puede aplicarse ciegamente en el cálculo de propiedades que

sean diferencias entre dos cantidades de gran magnitud.

Las funciones de Slater probaron más de una vez, que constituyen una base satisfactoria para la representación de O.M.. Sin embargo, los cálculos de precisión del tipo SCF y algunos otros (interacción de configuraciones, por ejemplo) en los que se empleaba STO, pudieron llevarse a cabo solamente para moléculas diatómicas y poliatómicas pequeñas (superando apenas el metano). La razón de ello es la enorme dificultad asociada a la evaluación de las integrales de interacción electrónica, ec.(III.7)

$$[ij|kl] = \langle x_i(1) x_k(2) | 1/r_{12} | x_j(1) x_l(2) \rangle$$

que aparecen en los elementos de matriz del hamiltoniano SCF  $\hat{H}$  (sección (III.1)) y cuyo número aumenta como  $N^4$ , siendo  $N$  el número de funciones base. Las dificultades resultan aún más graves para las integrales de tres y cuatro centros, que surgen cuando las funciones de Slater se centran en tres o cuatro átomos no lineales de la molécula. Precisamente para sortear este obstáculo, se ha incrementado en forma notable últimamente, el uso de orbitales gaussianos.

### III-5. Orbitales de tipo gaussiano

Estos orbitales (GTO, Gaussian-Type Orbitals), fueron introducidos en la química cuántica por Boys<sup>(32)</sup> en 1950, como alternativa a los STO. Hoy en día se utilizan casi con exclusividad en la obtención de las funciones de onda de moléculas poliatómicas.

Los GTO son funciones monocéntricas del tipo (III.10), esto es

$$x_{nlm}(\vec{r}, \zeta) = R_{nl}(r, \zeta) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

pero ahora los factores radiales se expresan

$$R_{nl}(r, \zeta) = r^{n-1} e^{-\zeta r^2} \quad (n > 1) \quad (\text{III.14})$$

Cuando el número  $(n-1)$  es igual a cero  $\sigma$  a algún número par entero, las funciones gaussianas presentan la siguiente ventaja con

respecto a las funciones de Slater: como el producto de dos de estas funciones centradas en distintos puntos, equivale a una única gaussiana centrada en un nuevo punto, se ve facilitada enormemente la evaluación de las integrales multicéntricas que indicamos en la sección anterior. Así es como gracias a esta propiedad matemática, una integral de cuatro centros, por ejemplo

$$[aA, bB | cC, dD] = \langle \chi(r_{A1}, a) \chi(r_{B1}, b) | 1/r_{12} | \chi(r_{C2}, c) \chi(r_{D2}, d) \rangle$$

donde la notación  $\chi(r_{A1}, a) = \exp(-a r_{A1}^2)$  indica una función gaussiana 1s sin normalizar, centrada en el punto A de la Fig. III.1 -y análogamente las otras tres funciones con relación a los puntos B, C y D, respectivamente-, puede escribirse tras algunas operaciones

$$[aA, bB | cC, dD] = \exp\left(\frac{-ab}{a+b} R_{AB}^2 - \frac{cd}{c+d} R_{CD}^2\right) \times \\ \times \langle \chi(r_{P1}, a+b) | 1/r_{12} | \chi(r_{Q2}, c+d) \rangle$$

que, como podrá apreciarse, denota a una integral de dos centros.

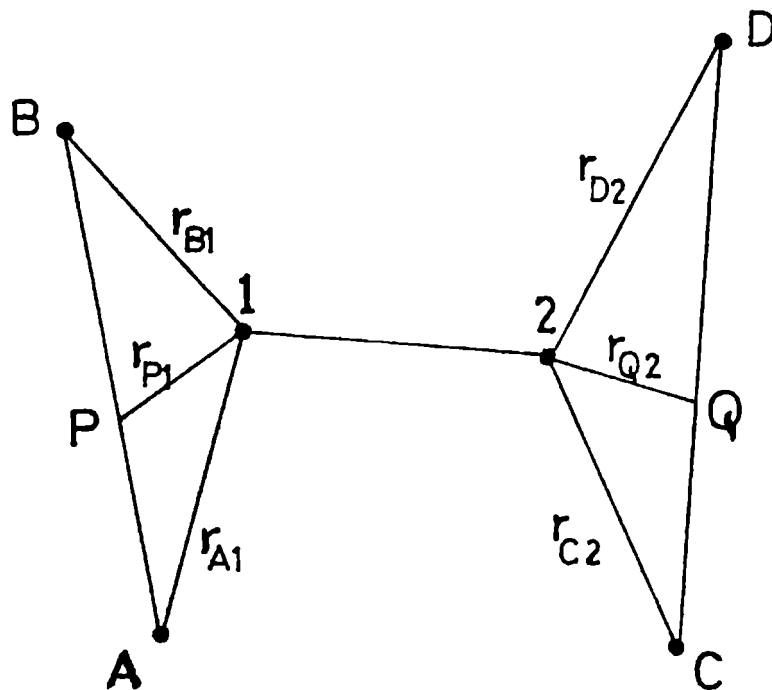


Fig.III.1

El uso de GTO presenta, sin embargo, un inconveniente: a igual precisión en los resultados, se requiere un número de gaussianas de dos a cinco veces más alto que el de funciones de Slater.

En la Tabla III.4 , se muestran los resultados de los cálculos orbitales para los estados fundamentales del H, He y Be , donde los orbitales s fueron expresados como combinaciones lineales de gaussianas 1s

$$ns \approx \sum_{i=1}^N c_i e^{-\sigma_i r^2}$$

Tabla III.4: Energías SCF (en hartrees) de los estados fundamentales del H, He y Be, calculadas con una base de N GTO 1s

N	H(a)	He(a)	Be(b)
1	-0.424413	-2.3009869	
2	-0.485813	-2.7470661	
3	-0.496979	-2.8356798	
4	-0.499277	-2.8551603	
5	-0.499809	-2.8598949	
6	-0.499940	-2.8611163	-14.556374
7	-0.499976	-2.8614912	-14.567118
8	-0.499991	-2.8616094	-14.571161
9	-0.499997	-2.8616523	-14.572080
10	-0.499999	-2.8616692	-14.572580
11			-14.572842

(a): ref.(35) - (b): ref.(29)

Se puede observar que se necesitan diez funciones gaussianas para reproducir con una precisión de seis cifras, la energía del H, por un lado, y los resultados DZ (Tabla III.1) para el He y el Be, por el otro.

En general, los resultados DZ se reproducen mediante una base de

diez gaussianas tipo 1s y seis tipo 2p, en el caso de los átomos de la primera fila. Para los de la segunda, en tanto, se necesitan doce funciones de tipo 1s y nueve del 2p.

El aumento evidenciado del número de funciones base, al pasar de los STO a los GTO, deriva del comportamiento incorrecto de las segundas, en el núcleo y su región inmediata.<sup>(36)</sup> Mientras una función de Slater como  $e^{-\zeta r}$ , presenta una derivada no nula en el origen

$$\left[ \frac{d}{dr} e^{-\zeta r} \right]_{r=0} = -\zeta \neq 0$$

(siendo ésta una característica fundamental para una descripción correcta de la función de onda en esa región), la función gaussiana correspondiente,  $e^{-\gamma r^2}$ , efectivamente se anula en  $r=0$ . No presenta, por lo tanto, una cúspide en el origen, como lo requiere un O.A. hidrógenoide del tipo 1s, describiendo irregularmente la zona de  $r$  pequeños. Resulta de todo esto que de las diez gaussianas que se utilizan para describir los orbitales 1s y 2s de los átomos de la primera fila, cinco o seis se invierten en la "región nuclear", quedando el resto para las distancias medias y mayores, a razón de aproximadamente dos funciones por cada orbital. En el caso de los orbitales p de la misma fila, tres gaussianas tipo p se destinan al núcleo e inmediaciones y tres a distancias medias y mayores. Por lo demás, aparte del inconveniente indicado, las bases gaussianas son tan buenas como las de Slater.

## CAPITULO IV

### BASES TEORICAS PARA METODOS SEMIEMPIRICOS

#### IV-1. Introducción

Hasta el momento, hemos trabajado exclusivamente con los primeros principios, sin incursionar en el terreno de las aproximaciones. Lamentablemente, la separación entre los dos campos, ab initio y semiempírico (ver Prólogo), es casi total. Muy de vez en cuando se producen intentos que tiendan a explicar algunos aspectos aún confusos de las teorías semiempíricas. Podría llegar incluso a cuestionarse, si los esfuerzos en tal sentido merecen o no la pena, pues la búsqueda de una justificación de las teorías semiempíricas (T.S.) consiste, en verdad, en un desafío intelectual monstruoso<sup>(37)</sup>, acaso fútil, si los escépticos estuvieran en lo cierto al dudar totalmente de la validez de estas teorías. Sin embargo, la amplia utilidad de los métodos semiempíricos (S.E.) - enraizados en principios químicos aceptados y probados -, avala de alguna forma la validez de los mismos para una descripción (imperfecta) de la naturaleza.

El hecho de que representen de manera verosímil fenómenos químicos de diversa índole, nos autorizaría a pensar que las T.S. contienen elementos que, adecuadamente comprendidos, permitirían el desarrollo de nuevos métodos ab initio (a.i.), al igual que la mejora y extensión de los métodos precedentes. No sería así la primera vez que en el área de la química y de la física, una teoría simple funciona más eficientemente que lo esperado.

No todas son rosas, sin embargo. Las T.S. encuentran dificultades cuando se las aplica a sistemas conteniendo átomos de diferente tipo, especialmente cuando se trata de metales de transición. El número de parámetros, en estos casos, crece enormemente y por ello, cualquier línea directriz de sistematización que pudiera lograrse, resultaría de extrema utilidad, sin dudas. Asimismo, las T.S. pueden hallar inconvenientes cuando pretendemos aplicarlas a moléculas que se encuentran en situaciones no clásicas con relación a su geometría y carácter de unión; tal es el caso de los estados excitados, es-



tados de transición en reacciones químicas y en quimisorción (situaciones éstas importantes en fotoquímica, cinética química y catálisis, respectivamente). Ocurre que los parámetros semiempíricos se ajustan, en general, de manera de proveer resultados coherentes con los resultados experimentales, abundantes para las moléculas en sus estados normales de geometría y de energía, pero sumamente escasos para las condiciones "anormales". Para éstas, empero, no es dable esperar que aquellos mismos parámetros mantengan su validez, poniéndose así en evidencia, una vez más, la importancia que adquiere cualquier aporte teórico en el desarrollo de los métodos semiempíricos. Por último, también se suscitan dificultades en las T.S., cuando las cantidades que nos interesan son muy sensibles a la naturaleza precisa de los parámetros. Por ejemplo, el que el primer estado electrónico excitado de los polienos sea de una simetría A (prohibida) o B (permitida), depende de la forma que se elija para la dependencia de la longitud de unión en función de  $\gamma(\vec{R})$ , integral empírica de repulsión interelectrónica.<sup>(38-39)</sup> Como el tema se relaciona con el mecanismo de los pigmentos en la visión y el rol del caroteno en los vegetales, resulta importante determinar  $\gamma(\vec{R})$  con una precisión mayor que la que permiten los medios puramente S.E.. No es posible, sin embargo, evaluar  $\gamma(\vec{R})$  en forma "exacta" a partir de primeros principios, debido a la falta de una cabal comprensión de lo que ella en verdad representa y siendo, como realmente lo es, diferente de la denominada  $\gamma(\vec{R})$  "teórica".

Por lo expuesto y con el propósito de extender las T.S. por un lado y el de lograr conocimientos útiles y nuevos relacionados con la química cuántica a.i. por el otro, buscamos elucidar los fundamentos teóricos de los métodos S.E. de la estructura electrónica molecular, incursionando en la verdadera naturaleza de la unión química.

Aceptaremos entonces, desde el comienzo, que las T.S. actuales representan una imagen útil y verosímil (aunque no óptima) de la realidad. Es posible que el uso de aproximaciones — como por ejemplo la superposición diferencial nula NDC, Neglect of Differential Overlap<sup>(37,40)</sup> —, permita que se produzca una cierta cancelación de errores; también es posible que las integrales de resonancia se parametrizen a los fines de compensar otros errores de aproximación. Pero nada de esto debe llevarnos a subestimar las T.S., altamente sofisticadas a

pesar de su aparente sencillez. En cambio, debemos delimitar la aplicabilidad de las mismas y hallar los recursos para su potencial extensión, como ya adelantamos. Las T.S. son sin duda mejorables y teniendo a disposición una línea clara de sistematización, bien debe poder acelerarse la convergencia hacia los métodos optimizados, pudiendo así evitarse la permanente reparametrización semiempírica,<sup>(41)</sup> proceso en general largo, tedioso y basado en el esquema de "prueba y error".

Una T.S. de valencia fundamentada, habrá de justificar las características comunes a todos los métodos S.E. y no los detalles de alguno en particular. Ella misma deberá generar los medios para el mejoramiento de esos métodos S.E., por ejemplo a través del cálculo de parámetros a partir de primeros principios. Nótese que aquí se abre una vía de conexión entre las T.S. y las a.i.: se calculan con precisión algunas moléculas prototipo que permitirán mejorar las T.S. Luego, las propiedades de transferibilidad inherentes a los métodos S.E., hacen que sólo esos cálculos prototipo sean necesarios a nivel a.i.. Inversamente, si los cálculos a.i. pudieran representarse de forma parecida a la de los métodos S.E., la transferibilidad de los segundos conduciría a la transferibilidad en los primeros.

Pretendiendo entonces descubrir los fundamentos teóricos de las T.S., es necesario decidir primeramente cuáles son sus características esenciales. Aquí nos referiremos a algunos aspectos previos, necesarios para el análisis de la base de las T.S. y luego, discutiremos 'una' interpretación de las mismas<sup>(42)</sup>, sin ser por ello la única. Se observarán algunos cambios de notación, impuestos por el uso y por un sentido de simplificación.

#### IV-2. Los antecedentes de las teorías semiempíricas

##### IV-2.a La formulación tradicional

Las T.S. de valencia, surgieron en tiempos anteriores al advenimiento de las computadoras digitales, cuando en cálculos moleculares SCF de carácter a.i. podía sólo soñarse, pues representaban tareas titánicas, prácticamente imposibles. Como solución lógica a este inconveniente, el semiempirismo terminó filtrándose en las teorías de valencia originales.

La más simple de las T.S. es la de Hückel (T.H.), expresada en términos de una base mínima de orbitales de capa de valencia<sup>(37,40)</sup> que denotamos  $\{v\}$ . Esta teoría manifiesta su mayor éxito al ser aplicada a hidrocarburos alternantes, como por ejemplo los sistemas pi-electrónicos. Si queremos extendernos al caso general, debemos reemplazar las palabras 'pi' y 'sigma' por las respectivas 'valencia' y 'core' (expresión ésta más difundida que la literal 'carozo'). Para los hidrocarburos conjugados el conjunto  $\{v\}$  contiene un único orbital pi por átomo de carbono y aparte de especificar el centro atómico y la simetría (pi) a que pertenecen los orbitales  $\{v\}$ , no hace falta explicitarlos más en el sentido de adjudicarles una forma matemática precisa. Los orbitales pi de Hückel son cantidades abstractas, denominadas simplemente "orbitales químicos".

La T.H. supone también la existencia de un hamiltoniano efectivo de capa de valencia,  $\hat{H}^h$ , cuyos elementos de matriz son solamente entre los orbitales  $\{v\}$  y cuya expresión es

$$\hat{H}^h = \sum_{i=1}^{n_v} \hat{H}_i^h \quad (\text{IV.1})$$

donde  $\hat{H}_i^h = \hat{H}^h(i)$  es un operador que actúa sobre las variables del i-ésimo electrón y  $n_v$  es el número de electrones en la capa de valencia.

A pesar de que existan algunas propuestas referidas a su derivación<sup>(37,40)</sup>, el  $\hat{H}_i^h$  también es una cantidad abstracta. No existe una justificación rigurosamente fundamentada que permita reemplazar el hamiltoniano completo (I.7) o el (II.0), con sus operadores uni- y bi-electrónicos — olvidándonos de aquí en más del término de repulsión internuclear —, por el hamiltoniano de la forma (IV.1).

Los orbitales  $\{v\}$ , por su parte, generan los siguientes elementos de matriz del  $\hat{H}^h(i)$

$$\langle v_j | \hat{H}_1^h | v_j \rangle = \alpha_j \quad (\text{IV.2.a})$$

$$\langle v_i | \hat{H}_1^h | v_j \rangle = \beta_{ij} \quad i \neq j \quad (\text{IV.2.b})$$

siendo  $\alpha_i$  la integral de Coulomb y la  $\beta_{ij}$  la de resonancia.

Los O.M.  $\chi$ , se expanden en términos de los  $\{v\}_n$ , según

$$\chi = \sum_{j=1}^{n_v} c_j v_j \quad (IV.3)$$

por lo que la ecuación de Hückel-Schrödinger será

$$\sum_j \langle v_i | \hat{H}_1^h | v_j \rangle c_j = E \sum_j S_{ij} c_j \quad (IV.4)$$

La matriz de solapamiento se toma como una matriz unidad, aun no conociendo la forma de los  $\{v\}$ , pero asumiendo que los mismos se hallan ortonormalizados. En consecuencia, tendremos que el solapamiento entre  $v_i$  y  $v_j$  será

$$S_{ij} = \langle v_i | v_j \rangle = \delta_{ij} \quad (IV.5)$$

Los autovalores de energía de (IV.4),  $E$ , son las energías orbitales; la energía del estado fundamental se obtiene asignando los  $n_v$  electrones a los  $n_v$  orbitales  $\chi_\alpha$  ( $1 \leq \alpha \leq n_v$ ), con las energías  $E_\alpha$  más bajas y sumando luego las energías de los orbitales ocupados.

Los estados excitados se describen promoviendo un electrón de un orbital ocupado en el estado fundamental, a otro que se halle vacante en este mismo estado.

Para hallar los orbitales  $\chi_\alpha$  con sus energías  $E_\alpha$ , sólo necesitamos conocer los valores numéricos de  $\alpha_i$  y  $\beta_{ij}$  que, con carácter de parámetros, se ajustan de manera tal que las predicciones de la T.H. coincidan con la experiencia.

En general, la mejor coincidencia entre la T.H. y la experiencia se obtiene en el caso de moléculas no polares, como por ejemplo los hidrocarburos conjugados (sobre todo los alternantes), según vimos, que no presentan una carga formal neta sobre los carbonos.

En el caso del azuleno (no alternante), la T.H. arroja un momento dipolar siete veces mayor que el experimental. La fuente de semejantes errores, se adjudica a la manera en que se distribuye la carga electrónica en los hidrocarburos no alternantes y moléculas polares en general.<sup>(37,40)</sup> Si un centro atómico  $i$  presenta una carga neta, no es correcto suponer que la integral de Coulomb  $\alpha_i$  sea la misma que cuando la carga neta no se presenta: la carga nuclear efectiva vista por un electrón en el  $i$ -ésimo átomo, difiere en ambos ca-

sos. Esta dificultad de la T.H. fue corregida por Wheland y Mann<sup>(43)</sup> quienes introdujeron para la integral  $\alpha$  una dependencia con la carga formal, a través de un parámetro  $w$  ( $\omega$ ). Así, en un sistema conjugado  $\pi$ , donde cada átomo contribuye con un electrón, si la densidad electrónica de carga  $\pi$  en  $i$  es  $q_i$ , la carga neta en ese punto será  $(1-q_i)$  y el método  $w$  establece que la integral de Coulomb sea

$$\alpha_i = \alpha_i^0 + w(1-q_i) \beta_{i,i\pm 1} \quad (\text{IV.6})$$

En la anterior,  $\alpha_i^0$  es el valor correspondiente al caso alternante cuando  $q_i = 1$  para todos los átomos de carbono y  $\beta_{i,i\pm 1}$  es la integral de resonancia con el vecino inmediato. Dado que (IV.6) depende de la carga electrónica, las ecs. (IV.2), (IV.4) y (IV.6), se resuelven de manera autoconsistente, con el parámetro  $w$  optimizado en función de los datos experimentales.

La razón fundamental por la que en los hidrocarburos aromáticos se producen cargas netas sobre los C ( $q_i \neq 1$ ), se debe a la presencia de repulsiones interelectrónicas en el hamiltoniano completo (I.7), las que se incluyen sólo en forma implícita en el hamiltoniano de Hückel (IV.1). Por lo tanto, la ineficiencia de la T.H. para describir efectos polares en la unión química, pone de manifiesto que las ecs. (IV.1) y (IV.2) no representan apropiadamente el movimiento de los electrones de valencia en las moléculas, debiéndose por ello incorporar explícitamente los términos de repulsión electrónica en el hamiltoniano efectivo de la capa de valencia. Esto fue precisamente lo que hicieron Pariser-Parr, por un lado y Pople, por otro<sup>(44,45)</sup>. Ahora, en lugar de  $\hat{H}^h$ , tendremos

$$\hat{H}^v = \sum_{i=1}^{n_v} \hat{H}_i^v + \frac{1}{2} \sum_{i>j}^{n_v} \sum_{j=1}^{n_v} \hat{H}_{ij}^v \quad (\text{IV.7})$$

donde  $\hat{H}_i^v$  es un hamiltoniano promediado sobre el core, mientras que  $\hat{H}_{ij}^v$  se iguala a la repulsión interelectrónica (en u.a.)

$$\hat{H}_{ij}^v = 1/r_{ij} \quad (\text{IV.8})$$

Los elementos diagonales y no diagonales de  $\hat{H}_i^v$  son, como antes, las respectivas integrales  $\alpha_i$  y  $\beta_{ij}$ ; pero ahora hace falta presentar

también los elementos de matriz  $H_{12}^V$  en la base  $\{v\}$

$$H_{12}^V = \langle v_i(1) v_j(2) | \hat{H}^V(12) | v_k(1) v_l(2) \rangle \quad (\text{IV.9})$$

Sabemos que el número de estas integrales multielectrónicas crece con  $n_v^4$  y que son dificultosas para calcular, pero si los orbitales se hallan ortonormalizados - ec. (IV.5) -, los términos (IV.9) donde  $i \neq k$  y  $j \neq l$ , son pequeños en los sistemas pi-electrónicos<sup>(46)</sup>. Si se aplica la aproximación NDO (Neglect of Differential Overlap), las integrales de repulsión de tres y cuatro electrones desaparecen, quedando sólo las de uno y dos centros:

$$\gamma_{ii} = \langle v_i v_i | \hat{H}_{12}^V | v_i v_i \rangle \quad (\text{IV.10.a})$$

$$\gamma_{ij} = \langle v_i v_j | \hat{H}_{12}^V | v_i v_j \rangle \quad (\text{IV.10.b})$$

$\alpha_i$ ,  $\beta_{ij}$ ,  $\gamma_{ii}$  y  $\gamma_{ij}$  son ahora los parámetros empíricos, ajustados como siempre en función de la experiencia.

La anterior se conoce como la teoría de Pariser-Parr-Pople (PPP), para sistemas pi-electrónicos.

El hamiltoniano (IV.7) resulta similar al (II.0). Gracias a esto, Pople y col. aplicaron la aproximación SCF-CLOA a la descripción de las funciones de onda electrónicas: la función de onda de los electrones de valencia, se representa por medio de un determinante de Slater expresado en términos de OM-CLOA, ec. (IV.3). Los O.M. se determinan de manera autoconsistente, utilizando el  $\hat{H}^V$  de (IV.7). Los estados de capa abierta se representan como combinación lineal de determinantes de Slater y utilizando interacción de configuraciones.

Así, la T.H. y su modificación, la técnica w, se entienden como una aproximación a la teoría SCF, justificándose la primera como una simplificación de la T.S. de O.M. autoconsistentes<sup>(47)</sup>.

Las teorías pi-electrónicas son aplicables en un rango limitado: los hidrocarburos conjugados planos. Para moléculas más generales, es necesario ampliarlas incluyendo todos los electrones de valencia, no solamente los pi. Por ejemplo, deberán incluirse las uniones sigma en moléculas conjugadas<sup>(37,47)</sup>, los pares aislados (lone pairs) en los heteroátomos y los electrones de uniones saturadas comunes.

Si bien esta generalización es bastante inmediata, no ocurre así con la elección de los parámetros. Básicamente, esas T.S. que incluyen todos los electrones de valencia, emplean un hamiltoniano efectivo del tipo (IV.7), con partes mono y bielectrónicas del tipo (IV.2) y (IV.10) y un número mayor de parámetros. Son más generales y más precisas que las pi-electrónicas, pero los inconvenientes conceptuales y técnicos son los mismos en ambos casos y por ello, sin pérdida de generalidad, nos dedicaremos al caso pi solamente.

#### IV-2.b Ambigüedades e inconvenientes

La teoría PPP presenta numerosos inconvenientes<sup>(37)</sup>: varios esquemas de parametrización<sup>(48,49)</sup>, uso de parámetros distintos para el cálculo de diferentes propiedades moleculares y un número inmenso de parámetros cuando se la generaliza.

Por otra parte, como las T.S. de valencia se entienden en general como teorías SCF de base mínima, suelen compararse sus resultados con los a.i.. Esta comparación es por demás peculiar, pues mientras las T.S. predicen buenos calores de atomización, por ejemplo, con errores de algunas kcal/mol, los cálculos a.i. dan sólo cuenta de entre un cuarto y la mitad de la energía de unión de las moléculas diatómicas<sup>(50)</sup>. Si las T.S. fueran realmente una aproximación a teorías SCF de base mínima, no podrían ofrecer sistemáticamente resultados tanto mejores que los de su teoría generatriz. Esta incoherencia llevó a muchos teóricos a dejarlas de lado, pero el tratamiento de estructuras moleculares importantes, exigió finalmente la continuación del uso de los métodos S.E..

Pople y col. desarrollaron un conjunto de métodos que involucran a todos los electrones de valencia y cuyo propósito es imitar un cálculo a.i. de base mínima. Así se originaron los CNDO, INDO y MNDO. Ellos contienen una mínima cuota de semiempirismo a través del uso de datos atómicos para la integral de Coulomb, por ejemplo.

Dada su intención, estos métodos deben verse más como una aproximación numérica a las teorías a.i., que como T.S. en sí.

Por otro lado, las T.S. ajustan sus parámetros para ofrecer resultados compatibles con los experimentos referidos a moléculas. Introducen de hecho entonces, efectos ausentes en las teorías SCF de base mínima, lo cual da sus frutos en la calidad de los resultados

obtenidos en uno y otro caso. Sin embargo, queda por explicar porqué los efectos de la correlación electrónica pueden incluirse bajo la capa de una teoría SCF de base mínima y porqué la inclusión de la correlación electrónica no impone el agregado de aspectos adicionales que no presentan equivalentes en las teorías de base mínima puramente a.i.. Estas son cuestiones fundamentales que subyacen en el núcleo del verdadero significado de las T.S.. Incluso, esto tiene sus consecuencias de orden práctico: el hecho de que las T.S. exijan una permanente reparametrización para adaptarse al cálculo de nuevas situaciones, es prueba elocuente de que sus deficiencias son debidas a dificultades más profundas que la escasez de datos referidos a geometrías tensionadas, por ejemplo.

También surgen dificultades con las T.S., cuando se consideran estados excitados y de transición, los que al ser de capa abierta se representan, en general, mediante una función de onda multideterminantal. La superposición de configuraciones distintas, tomaría entonces en cuenta efectos de la correlación electrónica ya considerados en el ajuste previo de los parámetros<sup>(37)</sup>. Sin embargo, si valiera que el contenido fundamental de las T.S. radica en el uso de un hamiltoniano de valencia efectivo  $\hat{H}^V$ , y no en la aproximación SCF en sí, todas estas reservas deberían desaparecer<sup>(51,52)</sup>. Veamos:

Como en la T.H., las T.S. comienzan por un conjunto  $\{v\}$  de orbitales químicos parcialmente definidos y un hamiltoniano inespecífico  $\hat{H}^V$ . Los elementos de matriz de  $\hat{H}^V$  en la base  $\{v\}$ , proveen los parámetros que dan cuerpo al contenido físico de las T.S.<sup>(53-55)</sup>. Dado  $\hat{H}^V$ , la solución matemática exacta se obtendría efectuando un cálculo de interacción de configuraciones con todos los determinantes de Slater  $n_v$ -electrónicos que pudieran formarse con los orbitales  $\{v\}$ . Para expresarlo matemáticamente, introducimos los orbitales  $\{c\}$  del core "congelado". Si enumeramos todas las diferentes configuraciones del tipo

$$K = c_1 \dots c_{n_c} v_1 \dots v_{n_v} \quad (\text{IV.11})$$

que podemos obtener con los  $n_v$  electrones distribuidos entre los orbitales  $\{v\}$ , tendremos que para cada configuración (IV.11) podemos



formar un determinante de Slater N- electrónico ( $N = n_c + n_v$ ), que denotamos

$$\Delta_K = \hat{A}_N \prod_{c_j \in K} c_j \prod_{v_j \in K} v_j \quad (IV.12)$$

El conjunto de los  $\Delta_K$  obtenidos  $\{\Delta_K\}$  (o alguna transformación unitaria), nos da los estados químicos que nos interesan.

Para determinar las autofunciones  $\phi$  y autovalores E de la ecuación de Schrödinger de la capa de valencia

$$\hat{H}^v \phi = E \phi \quad (IV.13)$$

podemos introducir una expansión de  $\phi$  en términos de los diferentes  $\Delta_K$

$$\phi = \sum_K c_K \Delta_K \quad (IV.14)$$

Reemplazando (IV.14) en (IV.13) y multiplicando por  $\langle \Delta_{K'} |$ , obtenemos

$$\sum_K \langle \Delta_{K'} | \hat{H}^v | \Delta_K \rangle c_K = E c_{K'}, \quad (IV.15)$$

que constituyen las ecuaciones de interacción configuracional para las energías E y los coeficientes de expansión  $\{c_K\}$ .

Los elementos de matriz  $\langle \Delta_{K'} | \hat{H}^v | \Delta_K \rangle$  pueden expresarse inmediatamente por medio de las ecs. (IV.2), (IV.7) y (IV.10), suponiendo que el conjunto  $\{c, v\}$  se halla ortonormalizado.

Así, para los sistemas pi

$$\begin{aligned} \langle \Delta_{K'} | \hat{H}^v | \Delta_K \rangle = E_c + \sum_{v_j \in K} \alpha_j + 1/2 \sum_{v_i \in v_j} \gamma_{ij} \end{aligned} \quad (IV.16)$$

siendo  $E_c$  la energía del core, y cuando  $K' = K_1 v'_n$  y  $K = K_1 v_n$   $v_n \neq v'_n$ , entonces

$$\langle \Delta_{K'} | \hat{H}^v | \Delta_K \rangle = \beta_{nn'} \quad (IV.17)$$

Como los  $\{v\}$  son O.A., los términos de intercambio en (IV.16) se anulan en la aproximación ZDO (Zero Differential Overlap).

Introduciendo luego las energías experimentales en el miembro derecho de (IV.15), los parámetros del miembro izquierdo, ecs.(IV.16) y (IV.17), se pueden ajustar a los datos experimentales (usando otros datos en la parametrización).

Este procedimiento elimina completamente la paradoja 'parametrización-interacción configuracional' que antes nos inquietaba, dado que define automáticamente la cantidad de interacción configuracional a llevar a cabo, focalizando además el contenido central de las T.S. en la estructura asumida para los elementos de matriz de  $\hat{H}^V$  (53-55).

Naturalmente, la ec.(IV.15) involucra en principio una gran cantidad de cálculo computacional si queremos que resulte útil para moléculas de gran tamaño; sin embargo, se puede demostrar teóricamente (24) que la mayoría de los términos de (IV.15) son innecesarios para lograr una buena precisión. Por lo tanto, una aproximación SCF de O.M. en (IV.15) suele ser suficiente, tal vez con la inclusión de un número muy limitado de interacción de configuraciones. A pesar de que esta definición pueda no ser aceptada por quienes sustentan la forma puramente SCF, ella echa luz sobre un dilema fundamental referido a los métodos S.E.: ¿tiene sentido reducir la ecuación de Schrödinger molecular completa (con una base infinita), a una ecuación mucho más simple —la (IV.15)— que surge de una capa de valencia finita? La pregunta subsiguiente de si (IV.15) puede aún reducirse a la aproximación SCF, es también importante y significativa, pero quedará pendiente por ahora. De todos modos, una respuesta afirmativa a la primera, debería proveer métodos sistemáticos para poner a prueba las aproximaciones de T.S. corrientes y para su extensión a nuevos terrenos.

Para hallar la base fundamental de las T.S., hay que decidir con qué precisión deben darse las predicciones de la ec.(IV.15). Más aún, ¿existe algún  $\hat{H}^V$  que reproduzca exactamente las superficies de energía potencial de todos los estados de valencia de las moléculas?

Como no sabemos describir exactamente la correlación electrónica en términos físico-matemáticos sencillos, no podemos conocer la estructura precisa del  $\hat{H}^V$ . Por ello, los investigadores proponen distintos modelos  $\hat{H}_M^V$  (aproximaciones del  $\hat{H}^V$ ), generando un gran número de métodos S.E. diferentes. Entreviendo el  $\hat{H}^V$  que hace exacta a (IV.

15), dispondríamos de los elementos necesarios para seleccionar los mejores  $\hat{H}_M$  y para combinar métodos a.i. y S.E. en forma sistemática.

#### IV-3 El verdadero hamiltoniano efectivo de capa de valencia

Este  $\hat{H}^V$  verdadero deberá describir el movimiento de los electrones de valencia en presencia del campo de los núcleos y de los electrones del core. Los efectos de correlación irán incluidos en cada elemento de matriz y algunos de estos efectos (términos no clásicos, en general), tendrán una forma sin análogos directos en T.S. tradicionales.

##### IV-3.a Conceptos básicos

La forma deducida para  $\hat{H}^V$  dependerá de la parametrización elegida a nivel de interacción configuracional en la ec.(IV.15) y de la exigencia de que  $\hat{H}^V$  reproduzca fielmente todas las superficies de energía potencial de los estados de valencia de interés<sup>(53-55)</sup>.

Por supuesto, cualquier aplicación concreta permitirá sólo una evaluación aproximada de  $\hat{H}^V$ , pero una definición de este hamiltoniano asegurará que en los distintos modelos de T.S., el  $\hat{H}_M$  utilizado "derive" de algo comparablemente preciso, pudiendo entonces evitarse el método inductivo generalmente empleado en el desarrollo de los métodos S.E.<sup>(41)</sup>.

Dado que  $\hat{H}^V$  es quien constituye el centro del contenido físico de las T.S., podemos suponer que éstas cuentan con un fundamento teórico sólido que hace posible representar exactamente la ecuación electrónico-molecular de Schrödinger en la forma (IV.15). Esta ecuación implica que dado un conjunto  $\{c\}$  de orbitales del core y uno  $\{v\}$  de orbitales de valencia, podemos construir estados  $\{\Delta_K\}$  y expresar la ecuación de Schrödinger completa dentro de la base  $\{\Delta_K\}$ . En este sentido, resulta abundante la literatura referida a diferentes métodos para la construcción formal de  $\hat{H}^V$ .

La derivación de  $\hat{H}^V$  puede emplear diversas vías, tales como partición mediante operadores de proyección<sup>(56-58)</sup>, técnicas de funciones de racimo<sup>(59,60)</sup>, transformaciones de van Vleck<sup>(61)</sup>, teorías de perturbaciones de varios cuerpos<sup>(62)</sup> o teorías de perturbaciones cuasi degeneradas de Bloch- des Cloizeaux<sup>(63)</sup>, cada una con sus pro-

pías ventajas y desventajas.

Dado que la experiencia con la correlación electrónica<sup>(62)</sup> sugiere que para una precisión cuantitativa hacen falta algunos términos de orden superior, de cálculo en general engorroso, nosotros habremos de emplear técnicas de forma cerrada, más familiares.

Para derivar  $\hat{H}^V$  entraremos temporariamente en los terrenos del a.i.. Luego, analizaremos sus propiedades y haremos alguna mención de los diversos  $\hat{H}_M$ , para comprender las justificaciones válidas de algunas suposiciones inherentes a ellos y para reemplazar otras inadecuadas. La derivación emplea el método de partición y se presenta detallada<sup>(53-55)</sup>. Para evitar un análisis matemático excesivo, podrá observarse que no se presentan las correspondientes derivaciones de los elementos de matriz  $H_1, \dots$ , en tanto que se hace hincapié en su contenido físico, más importante.

#### IV-3.b Deducción de $\hat{H}^V$ (53-55)

La verdadera función de onda  $\Psi$  puede expresarse en términos de una  $\phi$  compuesta por los  $\{\Delta_K\}$  -ec.(IV.14)- y un resto  $\chi$  que involucra la superposición de todos los otros determinantes de Slater, salvo los  $\{\Delta_K\}$ :

$$\Psi = \phi + \chi \quad (\text{IV.41})$$

Estos otros determinantes de Slater se forman introduciendo un conjunto completo de orbitales excitados  $\{e\}$ , complementario de la base  $\{c, v\}$ . Los determinantes excitados involucran por lo tanto todas las excitaciones posibles de los tipos  $c \rightarrow e$ ,  $v \rightarrow e$  y  $e \rightarrow v$ . Dichos determinantes serán por el momento designados mediante  $\Omega_{L_i} \alpha_i$ , donde  $i$  denota que  $(N-i)$  electrones se hallan en la configuración  $L_i$ , mientras que  $i$  electrones se hallan en la configuración orbital excitada  $\alpha_i$ . Entonces,  $\chi$  se puede expresar como la suma de los distintos  $\Omega_{L_i} \alpha_i$

$$\chi = \sum_{L_i \alpha_i} C_{L_i \alpha_i} \Omega_{L_i} \alpha_i \quad (\text{IV.42})$$

Si las expresiones (IV.14), (IV.41) y (IV.42) se reemplazan en la ecuación de Schrödinger completa

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (IV.43)$$

y el resultado se multiplica por  $\langle \Delta_K |$  y por  $\langle \Omega_{L_i \alpha_i} |$ , obtendremos

$$\sum_{K'} \langle K | \hat{H} | K' \rangle C_{K'} + \sum_{L_i \alpha_i} \langle K | \hat{H} | L_i \alpha_i \rangle C_{L_i \alpha_i} = E C_K \quad (IV.44.a)$$

$$\begin{aligned} \text{y} \quad \sum_{L_j \alpha_j} \langle L_i \alpha_i | \hat{H} | L_j \alpha_j \rangle C_{L_j \alpha_j} + \sum_K \langle L_i \alpha_i | \hat{H} | K \rangle C_K = \\ = E C_{L_i \alpha_i} \quad (IV.44.b) \end{aligned}$$

donde hemos abreviado la notación, haciendo

$$\begin{aligned} |K\rangle &\equiv |\Delta_K\rangle \\ |L_i \alpha_i\rangle &\equiv |\Omega_{L_i \alpha_i}\rangle \end{aligned}$$

Por conveniencia, introducimos ahora la siguiente notación matricial

$H_{pp}$	,				$\langle K   \hat{H}   K' \rangle$
$H_{qq}$	,	"	"	"	$\langle L_i \alpha_i   \hat{H}   L_j \alpha_j \rangle$
$H_{pq}$	,	"	"	"	rectangular $\langle K   \hat{H}   L_i \alpha_i \rangle$
$C_p$	,	"	"	"	columna de $C_K$ ,
$C_q$	,	"	"	"	" $C_{L_i \alpha_i}$
$1_q$	,	"	"	"	unidad en el espacio de los $\Omega_{L_i \alpha_i}$

(bloque q).

En consecuencia, podemos reescribir las ecs.(IV.44) como sigue :

$$H_{pp} C_p + H_{pq} C_q = E C_p \quad (\text{IV.45.a})$$

$$(E 1_q - H_{qq}) C_q = H_{qp} C_p \quad (\text{IV.45.b})$$

Sea  $(E 1_q - H_{qq})^{-1}$  la inversa de la matriz  $(E 1_q - H_{qq})$  dentro del bloque  $q$ ; tendremos entonces

$$(E 1_q - H_{qq})^{-1} (E 1_q - H_{qq}) = 1_q \quad (\text{IV.46})$$

Multiplicando (IV.45.b) por  $(E 1_q - H_{qq})^{-1}$  y usando (IV.46), obtenemos la solución formal para  $C_q$ , como

$$C_q = (E 1_q - H_{qq})^{-1} H_{qp} C_p \quad (\text{IV.47})$$

Si ahora reemplazamos (IV.47) en (IV.45.a), tendremos

$$[H_{pp} + H_{pq} (E 1_q - H_{qq})^{-1} H_{qp}] C_p = E C_p \quad (\text{IV.48.a})$$

lo que conduce a la ecuación de Schrödinger efectiva en el bloque  $p$

$$\hat{H}_{\text{eff}} C_p = E C_p \quad (\text{IV.48.b})$$

siendo obvia la definición de  $\hat{H}_{\text{eff}}$ .

Las ecs.(IV.48) son totalmente equivalentes a la ecuación de Schrödinger original, ec.(IV.43), poseyendo las mismas energías  $E$  y coeficientes de interacción configuracional en el bloque  $p$ . Re-introduciendo los índices de estados individuales, vemos que las (IV.48) conducen a

$$\begin{aligned} \sum_K \langle K' | \hat{H}_{\text{eff}} | K \rangle C_K &= E C_{K'}, \\ &= \sum_K \left[ \langle K' | \hat{H} | K \rangle + \sum_{\substack{L_1 \alpha_1 \\ L_j \alpha_j}} \langle K' | \hat{H} | L_1 \alpha_1 \rangle \langle L_1 \alpha_1 | (E 1_q - \right. \\ &\quad \left. - H_{qq})^{-1} | L_j \alpha_j \rangle \langle L_j \alpha_j | \hat{H} | K \rangle \right] C_K \end{aligned} \quad (\text{IV.49})$$

donde hemos introducido los operadores de proyección  $\sum_{L_k \alpha_k} |L_k \alpha_k\rangle \langle L_k \alpha_k|$ . Comparando la (IV.49) con la (IV.15), resulta inmediatamente que

$$\hat{H}^V = \hat{H}_{\text{eff}} \quad (\text{IV.50})$$

dado que, por construcción,  $\hat{H}_{\text{eff}}$  presenta elementos de matriz sólo dentro del bloque  $\Delta_K$  y también genera los autovalores exactos  $E$  y los coeficientes  $C_K$  de interacción configuracional en el bloque  $p$ .

La derivación precedente, provee finalmente la expresión del  $\hat{H}^V$  tan vago anteriormente. Antes de continuar con el análisis de las propiedades de  $\hat{H}_1^V$ ,  $\hat{H}_{12}^V$ , ....., consideraremos algunas formas alternativas de (IV.49).

#### IV-3.c Introducción de $\chi_K$

Si se reemplaza la ec.(IV.47) en (IV.42), se obtiene la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \chi &= \sum_K \left[ \sum_{\substack{L_i \alpha_i \\ L_j \alpha_j}} \Omega_{L_i \alpha_i} \langle L_i \alpha_i | (E \mathbb{1}_q - H_{qq})^{-1} | L_j \alpha_j \rangle \cdot \right. \\ &\quad \left. \cdot \langle L_j \alpha_j | \hat{H} | K \rangle \right] C_K \\ &= \sum_K \chi_K C_K = \sum_K \left[ \sum_{L_i \alpha_i} \Omega_{L_i \alpha_i} \langle L_i \alpha_i | \chi_K \rangle \right] C_K \quad (\text{IV.51}) \end{aligned}$$

Se puede demostrar<sup>(54)</sup> — empleando la notación matricial y aplicando  $(E \mathbb{1}_q - H_{qq})^{-1}$  —, que las  $\chi_K$  en la (IV.51) son solución de las ecuaciones

$$(E - H) \chi_K = \hat{H} \Delta_K \quad (\text{IV.52})$$

con la condición de que  $\chi_K$  sea ortogonal a todo el conjunto  $\{\Delta_K\}$  y que  $E$  sea un parámetro fijo. La (IV.52), a su vez, puede obtenerse como solución de una expresión 'símil' ecuación de Schrödinger,

$$\hat{H} \Psi_K = E \Psi_K \quad (\text{IV.53})$$

donde 
$$\Psi_K = \Delta_K + \chi_K \quad (IV.54)$$

y también 
$$\langle \Delta_{K'} | \chi_K \rangle = 0 \quad \forall K, K' \quad (IV.54.a)$$

De esta manera, las (IV.53) y (IV.54) implican que la evaluación de las funciones auxiliares  $\chi_K$  es muy semejante al procedimiento por el que se generan las soluciones habituales de la ecuación de Schrödinger, con la salvedad de que E se halla fija y que algunas configuraciones se omiten deliberadamente del cálculo. La evaluación de  $\chi_K$  se efectúa a través de leves modificaciones realizadas sobre métodos corrientes para el tratamiento de la correlación electrónica (54,64,65).

Reemplazando la ec.(IV.51) en (IV.49) y aplicando (IV.50), obtenemos la expresión compacta

$$\langle K' | \hat{H}^V | K \rangle = \langle K' | \hat{H} | K \rangle + \langle K' | \hat{H} | \chi_K \rangle = \quad (IV.55)$$

$$= \langle K' | \hat{H} | K \rangle + \sum_{L_i \alpha_i} \langle K' | \hat{H} | L_i \alpha_i \rangle \langle L_i \alpha_i | \chi_K \rangle \quad (IV.56)$$

que representa los elementos de la matriz N-electrónica de  $\hat{H}^V$  en términos de los elementos  $\langle K' | \hat{H} | K \rangle$ , que llamaremos "teóricos", más una parte expresable en términos de las soluciones  $\chi_K$  de la 'símil' ecuación de Schrödinger<sup>(54,55)</sup>.

Puesto que un término  $\langle K' | \hat{H} | \chi_K \rangle$  involucra configuraciones que contienen orbitales excitados y/o excitaciones core  $\rightarrow$  valencia, el mismo puede representar la 'contribución correlacional' al  $\hat{H}^V$ . Obsérvese que debido a que generalmente la base  $\{c,v\}$  resulta inadecuada para generar una solución HF, la expresión 'contribución correlacional' no debe confundirse con la definición corriente de energía de correlación. Hecha la advertencia, cuando hablemos de aquí en más de correlación, estaremos refiriéndonos al dato de los autovalores de la matriz  $\langle K' | \hat{H} | K \rangle$ .

#### IV-3.d Propiedades de $\hat{H}^V$

##### i) Dependencia con la energía:



Observando las ecs. (IV.51) á (IV.53), podemos notar que  $\chi_K$  se manifiesta como una serie de funciones paramétricas dependientes de  $E$ , lo que autoriza a escribir  $\chi_K(E)$ . La ec. (IV.49), entonces, es una ecuación de pseudoautovalores

$$\sum_K \langle K' | \hat{H}^V(E) | K \rangle C_K = E C_K, \quad (IV.57)$$

visto que hay una dependencia explícita de la parte correlacional de  $\hat{H}^V(E)$  con la energía (dependencia no lineal). Dicha parte de  $\hat{H}^V(E)$  varía con cada estado molecular, lo cual representa una gran ventaja, a pesar de que pudiera pensarse lo contrario, como veremos a continuación. Por lo observado para pseudopotenciales, funciones de Green para varios cuerpos, potenciales ópticos y otros hamiltonianos efectivos dependientes de la energía, podemos esperar que la dependencia arriba mencionada sea baja para los estados covalentes y aumente en cambio rápidamente (de hecho desarrolla una singularidad), al acercarse al valor correspondiente a un estado de excitación del core o un estado de Rydberg.

La dependencia con  $E$  de  $\hat{H}^V(E)$ , se torna así en una señal que indica cuándo una determinada definición de capa de valencia no nos es válida para describir adecuadamente los estados en la región correspondiente a una dada  $E$ . Luego, las configuraciones conflictivas pueden separarse y la capa de valencia puede aumentarse para proveer un nuevo  $\hat{H}^V(E)$  que varíe suavemente en el rango de  $E$  que nos interesa.

Existen por otro lado representaciones de  $\hat{H}^V$  energéticamente independientes<sup>(63)</sup>, de carácter perturbativo, que presentan la desventaja de no ser capaces de señalar los aspectos físicos de  $\hat{H}^V$  recién citados y requieren además una expansión de  $(E - E_0)^{-1}$  alrededor de una  $E_0$  arbitraria, siendo  $\hat{H}^V(E_0)$  diferente para cada  $E_0$ .

Por último, dados los antecedentes en tal sentido de las T.S., buena parte de  $\hat{H}^V(E)$  debería poder transferirse entre moléculas similares. El mismo  $\hat{H}^V(E)$  debería poder usarse, por ejemplo, para el hexatrieno, benceno, etc., todos sistemas de seis electrones  $\pi$  y todos con diferentes autovalores, pero generando un único  $\hat{H}^V(E)$ .

ii) Los auténticos parámetros:

Tal como en los elementos de matriz del hamiltoniano PPP - ec.(IV.7)-, que pueden expresarse como combinación lineal de parámetros semiempíricos - ecs.(IV.16) y (IV.17) -, los  $\langle K' | \hat{H}^V(E) | K \rangle$  también son combinación lineal de parámetros legítimos, esto es los elementos de matriz  $H_1^V(E)$ ,  $H_{12}^V(E)$ , etc., en el conjunto de valencia  $\{v\}$ . Si escribimos

$$\hat{H}^V(E) = \sum_i \hat{H}_i^V(E) + 1/2 \sum_{i < j} \hat{H}_{ij}^V(E) \quad (IV.58)$$

obtenemos, por ejemplo,

$$\begin{aligned} \langle K | \hat{H}^V(E) | K \rangle &= \sum_{v \in K} \langle v | \hat{H}_1^V(E) | v \rangle + 1/2 \sum_{v < v' \in K} \langle vv' | \\ &\quad | \hat{H}_{12}^V(E) (1 - \hat{P}_{12}) | vv' \rangle \end{aligned} \quad (IV.59)$$

Análogamente, para la parte que llamamos "teórica" de  $\hat{H}^V(E)$ , tenemos

$$\begin{aligned} \langle K | \hat{H} | K \rangle &= \sum_{v \in K} \langle v | \hat{H}_1 | v \rangle + 1/2 \sum_{v < v' \in K} \langle vv' | \hat{H}_{12} \cdot \\ &\quad \cdot (1 - \hat{P}_{12}) | vv' \rangle \end{aligned} \quad (IV.60)$$

siendo  $\hat{H}$  el hamiltoniano promediado sobre el core, habitualmente usado.

Reemplazando (IV.59) y (IV.60) en (IV.55) ó (IV.56) y con  $K'=K$ , nos hallamos con que los parámetros auténticos son sumas de sus valores "teóricos" y de sus partes correlacionales:

$$\langle v | \hat{H}_1^V(E) | v \rangle = \langle v | \hat{H}_1 | v \rangle + \langle K | \hat{H} | \chi_K(E) \rangle_v \quad (IV.61)$$

Nos quedaría por desentrañar cómo se asocia el  $\langle K | \hat{H} | \chi_K \rangle$  con el auténtico parámetro  $\langle v | \hat{H}^V(E) | v \rangle$  y la parte  $\langle vv' | \hat{H}^V(E) (1 - \hat{P}_{12}) | vv' \rangle$ , etc.. El procedimiento, sin embargo, resulta complejo<sup>(54)</sup> y nosotros nos contentaremos con sólo las implicancias físicas de dicha asociación.

iii) Dependencia configuracional:

Aceptemos por ahora que existe alguna forma físicamente razonable de realizar la determinación de la parte correlacional de los parámetros auténticos individuales. Como  $\alpha_K$  surge de las ecs. (IV.51) y (IV.52) — ó de (IV.53) y (IV.54) — queda evidente su dependencia con K. Esto en general implica que el valor del miembro derecho de (IV.61) varía según el K elegido<sup>(53-55)</sup>. Cada K contiene un S.O.  $v$ , por lo que podemos escribirlos  $K = K_1 v$  siendo  $K_1$  la configuración de los (N-1) electrones restantes. Esto hace que (IV.61) pueda expresarse más apropiadamente

$$\alpha_v(E, K_1) = \langle v | \hat{H}_1^v(E, K_1) | v \rangle = \langle v | \hat{H}_1 | v \rangle + \langle K_1 v | \hat{H} | \alpha_{K_1 v}(E) \rangle_v$$

(IV.62)

Así se nota en forma explícita que las partes correlacionales de los parámetros legítimos, dependen de la configuración de los electrones restantes. Esto es decididamente un efecto no clásico, por lo que consideraremos seguidamente su significado físico.

Las configuraciones K se representan directamente en términos de una base apropiadamente localizada y ortogonalizada  $\{c, v\}$ . Esta elección hace que la determinación de los auténticos parámetros individuales  $\langle v | \hat{H}_1^v(E, K_1) | v \rangle$ ,  $\langle vv' | \hat{H}_{12}^v(E, K_2) | vv'' \rangle$   $v'' \neq v'$ , etc., sea una tarea mucho más simple que al comenzar con una base de O.M..

Dado que cada configuración K puede representarse sólo en términos de estructura de uniones de valencia, la (IV.62) implica que las partes correlacionales de los auténticos parámetros, son función de la estructura de ligadura de valencia de los electrones restantes. El hecho de que aparezcan estas estructuras en lugar de configuraciones de orbitales moleculares, no debe incomodarnos: a nivel de interacción configuracional completa —ec. (IV.15)—, ambas teorías son idénticas. Las estructuras de valencia de simetría no equivalente, pueden diferir en las cargas formales asociadas a los centros atómicos. Así, la (IV.62) indica que las integrales de Coulomb auténticas pueden depender del grado de carga local, un concepto clave en la técnica  $w$  que ya mencionamos.

La ec. (IV.62) implica la posibilidad de una dependencia con la carga formal en  $\alpha_v(E, K_1)$ , adicional a la ya incorporada a través de

la introducción explícita de integrales de repulsión.

iv) Algunas implicancias:

Veamos un poco cómo varía esta dependencia con la unión de valencia a medida que cambia el estado electrónico. En general, el estado fundamental y los estados tripletes inferiores de hidrocarburos conjugados, presentan una correlación de orden cero con estructuras de ligadura de valencia, en tanto que algunos de los estados singletes inferiores se correlacionan con estructuras iónicas. Las expresiones de la energía para estos dos casos, contienen diferentes grados de contribución de los auténticos parámetros iónicos y covalentes. Las T.S., sin embargo, tienen todas  $\hat{H}_M$  con parámetros empíricos (por ejemplo integrales de resonancia  $\beta_{vv'}(E, K_1)$ ), que se suponen independientes de la configuración de los electrones remanentes. Por ello, para proporcionar el mejor ajuste a las energías observadas, la integral de resonancia empírica, por ejemplo, es de hecho un promedio pesado de integrales de resonancia auténticas, donde el peso de la contribución de cada estado viene dado por los coeficientes  $C_K$  en (IV.15). No debe sorprendernos entonces, que las T.S. con un  $\hat{H}_M$  que contenga integrales de resonancia únicas, requiera diferentes valores para las mismas, al calcular la energía de atomización y las energías de excitación espectrales.

Como la integral de resonancia  $\beta_{vv'}(E, K_1)$  mide la facilidad de transferencia de un electrón de  $v'$  a  $v$ , sólo puede esperarse que esta transferibilidad electrónica dependa de la carga formal neta en los sitios atómicos donde se localizan  $v$  y  $v'$ .

Pudimos extraer bastante información ya, a partir de la forma de  $\hat{H}^V(E)$  exclusivamente; si quisiéramos avanzar en nuestro análisis, deberíamos identificar las partes correlacionales de los auténticos parámetros individuales.

#### IV-4 Obtención de parámetros auténticos

##### IV-4.a Los parámetros auténticos

Cuando se utiliza el hamiltoniano efectivo  $\hat{H}^V$  de las ecs.(IV.55) y (IV.56), la función de onda de la capa de valencia - ec.(IV.14)-

puede determinarse a través de, precisamente, el hamiltoniano de la capa de valencia, siendo  $|C_K|^2$  la probabilidad de hallar el sistema de dicha capa en el estado  $\Delta_K$ . De las ecs. (IV.41) y (IV.51), se deduce que  $\chi_K$  describe los procesos de correlación de los electrones, cuando éstos se hallan en  $\Delta_K$ . Resulta natural entonces, partir las contribuciones que aporta  $\langle K' | \hat{H} | \chi_K(E) \rangle$  a los auténticos parámetros individuales<sup>(55)</sup>, de acuerdo con el proceso de excitación del pasaje de  $\Delta_K$  a cada  $\Omega_{L_i \alpha_i}$  en  $\chi_K(E)$ , por ejemplo a través de  $\langle L_i \alpha_i | \chi_K(E) \rangle$  de (IV.51).

Sea primero el caso de  $K=K'$ . La parte "teórica" de la energía del core, es obviamente

$$E_c^{te\delta} = \sum_c \langle c | \hat{H}_1 | c \rangle + \sum_{c < c'} \langle c c' | \hat{H}_{12}(1 - \hat{P}_{12}) | c c' \rangle \quad (IV.63)$$

La parte correlacional de la energía del core se asocia a aquellas partes de  $\langle K | \hat{H} | \chi_K(E) \rangle$  donde el proceso de excitación en  $\langle L_i \alpha_i | \chi_K(E) \rangle$  involucra sólo excitaciones de los electrones del core. Tales excitaciones posibles son  $c \rightarrow e$ ,  $cc' \rightarrow ee'$ ,  $c \rightarrow v$ ,  $cc' \rightarrow vv'$  y  $cc' \rightarrow ev$ . Nótese que la parte correlacional de  $E_c$  incluye excitaciones simples, además de las dobles generalmente asociadas a las energías de correlación. Esto ocurre así debido a que la función de HF no puede ser expresada en términos de una base mínima  $\{c, v\}$ ; si acaso  $\{c, v\}$  se eligiera tal como para reproducir la función HF para algún estado, esa base resultaría inadecuada para construir las funciones HF para todos los otros estados de valencia. Esto exalta la diferencia cuantitativa entre las partes correlacionales de los auténticos parámetros y las definiciones a.i. habituales, si bien estas últimas se emplean muy sueltamente a menudo, tanto como para abarcar incluso nuestro uso actual del término 'correlación'.

Dadas las excitaciones asociadas a  $E_c^{corr}$ , la expresión matemática de ésta es inmediata<sup>(54)</sup>, pero nosotros daremos sólo el significado físico de los términos que aquí nos interesan.

La parte correlacional de las integrales de Coulomb  $\alpha_v^{corr}$ , incluye procesos en los que, además del core, se excita algún  $v$  ( $v \in K$ ) en  $\chi_K(E)$ . Los procesos involucrados son  $v \rightarrow e$ ,  $cv \rightarrow ee'$ ,  $cv \rightarrow v'e$  etc.. Obsérvese que  $\chi_K(E)$  puede contener excitaciones triples,...

... , pero como el elemento de matriz  $\langle K | \hat{H} | L_1 \alpha_1 \rangle$  desaparece si  $\Omega L_1 \alpha_1$  se halla más que doblemente excitado con referencia a  $\Delta_K$ , sólo contribuyen los términos anteriores ( $i \leq 2$ ).

Análogamente, la parte correlacional de las integrales de repulsión  $\alpha_{vv'}^{corr}$ , incluyen excitaciones tipo  $vv' \rightarrow ee'$  y  $vv' \rightarrow ev''$  para  $v'' \notin K$ . Las magnitudes aproximadas de estas contribuciones pueden estimarse a partir de cálculos de correlación a.i. a gran escala (53.c). A medida que los centros atómicos se alejan mutuamente, las partes correlacionales de  $\gamma_{vv'}$  disminuyen rápidamente, de modo que ya para un segundo vecino, la  $\gamma_{vv'}^{aut}$  debe ser de un valor muy próximo al de  $\gamma_{vv'}^{teó}$  y conforme con los valores empíricos.

Las excitaciones involucradas en las partes correlacionales de la integral de resonancia, híbrida y de intercambio, tipo  $\langle vv | \hat{H}_{12}^v | v'v \rangle$ ,  $\langle vv' | \hat{H}_{12}^v | v''v''' \rangle$  ( $v'', v''' \neq v$  ó  $v'$ ),  $\langle vv' | \hat{H}_{12}^v | v'v \rangle$ , etc., pueden contarse de inmediato. Las dos últimas en general se desprecian en las T.S., pero deben estar presentes en  $\hat{H}^v$ , dado que éste es exacto. Una estimación cualitativa de estos términos (54), muestra que son del mismo orden que las partes teóricas, de modo que su desprecio es coherente con la aproximación ZDO.

#### IV-4.b Términos no-clásicos

##### i) Operadores de varios cuerpos:

Un análisis detallado de  $\langle K' | \hat{H} | \alpha_K(E) \rangle$  muestra que estos términos no se cancelan cuando  $K$  y  $K'$  difieren en más de dos orbitales de valencia, por lo cual  $\hat{H}^v$  debe incluir operadores de tres, cuatro, ... ,  $n_v$  electrones

$$\begin{aligned} \hat{H}^v = & \sum_i \hat{H}_i^v + 1/2! \sum_{i \neq j} \hat{H}_{ij}^v + 1/3! \sum_{i \neq j \neq k} \hat{H}_{ijk}^v + \dots + \\ & + \hat{H}_{12 \dots M_v}^v \end{aligned} \quad (IV.64)$$

Estos términos polieletrónicos en (IV.64) aportan aun más términos no clásicos a  $\hat{H}^v$ , puesto que las partes teóricas de estos operadores desaparecen. Esto no debe preocuparnos puesto que  $\hat{H}^v$  es un hamiltoniano efectivo, debiendo dar resultados exactos a pesar de operar en el pequeño espacio que abarca  $\Delta_K$ , con relación a cual--

quier base completa. Se puede demostrar la presencia de estos términos de segundo orden, utilizando las transformaciones de van Vleck u otra equivalente.

### ii) Dependencia configuracional

Hemos identificado tres tipos de términos no clásicos en el verdadero o auténtico  $\hat{H}^V$ : la dependencia con E, la dependencia con la configuración de valencia y la presencia de operadores de varios cuerpos. Dijimos que el primero es muy pequeño en la región de estados de valencia, en tanto que los dos segundos no son en verdad independientes. La dependencia configuracional de las partes correlacionales de los parámetros auténticos, podría explicitarse desarrollando su dependencia con las poblaciones en los otros O.A.. Así, por ejemplo, en un sistema pi, una integral de repulsión monocéntrica  $\gamma_{ii}^{\text{aut}}$  puede depender de las cargas formales vecinas<sup>(66)</sup>, según

$$\gamma_{ii}^{\text{aut}}(K_2) = \gamma_{ii,0}^{\text{aut}} + \sum_{j \in K_2, j \neq i} \gamma_{ii,j}^{\text{aut}} (1-q_j) + \sum_{j > k \in K_2, j \neq i} \gamma_{ii,jk}^{\text{aut}} (1-q_j) (1-q_k) + \dots \quad (\text{IV.65})$$

donde  $\gamma_{ii,0}^{\text{aut}}$  es la integral repulsiva "puramente covalente", sólo presente en iones negativos, donde i presenta una carga formal de -1. Los  $\gamma_{ii,j}^{\text{aut}} q_j, \dots$ , en (IV.65) y otras expresiones similares en otros parámetros auténticos, resultan de la presencia de los operadores de tres, ... electrones. Para quienes entienden el tema, diremos que expresando  $\gamma_{ii,j}^{\text{aut}}$  en términos de operadores de creación y de aniquilación de segunda cuantización, el operador asociado es

$$\sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \sum_{j \neq i} [2^{-n_{j\uparrow}} 2^{-n_{j\downarrow}}] \gamma_{ii,j}^{\text{aut}} \quad (\text{IV.66})$$

$n_{i\uparrow}$  mide la población pi-electrónica de spin  $\uparrow$  en el centro i, etc.

En base a fundamentos físicos y a análisis matemático, se espera que las contribuciones a cantidades como la (IV.66) sean más importantes a medida que i se halle más próximo a j. El efecto total de estos términos no clásicos para una energía de estado dada,

debería ser máximo para estados de origen iónico, lo cual aparece coherente con los resultados de Shavitt y col.<sup>(67,68)</sup>, correspondientes a cálculos a gran escala de interacciones configuracionales pi-electrónicas con core congelado. En efecto, los estados de origen iónico, darían por resultado una energía de entre 1 á 1.4 eV en exceso.

En las teorías semiclásicas, el efecto de los términos analizados se incorpora mediante el ajuste de parámetros.

#### IV-4.c La electronegatividad variable dinámica

Se supone que los efectos de ionicidad introducidos no serían demasiado significativos en el caso de hidrocarburos conjugados, a menos que de átomos metálicos se trate o cuando se estudian compuestos organometálicos, por ejemplo.

Estos términos no clásicos, pueden ser relacionados físicamente con el método de la electronegatividad variable (técnica w) visto en la sección IV-2.a . Imaginemos, por ejemplo, la función de onda pi-electrónica del benceno, función que abarca la interacción configuracional pi completa; la misma se puede expandir en términos de estructuras de unión de valencia. Empleando una terminología no muy rigurosa extraída de la teoría de resonancia, la molécula "resuena" entre estas variías configuraciones. Puesto que algunas de ellas son covalentes (las estructuras de Kekulé y de Dewar) y otras son iónicas (a pesar de que la función total no determine cargas formales en los carbonos, debido a que las estructuras simétricas contribuyen con idéntico peso), cuando la molécula se halla efectivamente en la configuración iónica, resulta lógico pensar en la necesidad de parámetros distintos de los de las estructuras covalentes. Esta diferencia se halla más allá de la que determina la introducción explícita de las integrales de repulsión. En consecuencia, los efectos iónicos no clásicos corresponden a una versión dinámica de la electronegatividad variable, involucrando un ajuste paramétrico apropiado a la estructura de resonancia "instantánea". Una información más extensa sobre este aspecto, puede consultarse en las referencias (69, 70).



#### IV-4.d Otras propiedades distintas de la energía

Las T.S. consideran también otras propiedades que dependen de las funciones de onda electrónicas, tales como el momento dipolar, fuerzas de oscilador, densidades de spin, etc. . El  $\hat{H}^V$  último, el que nos dará las energías exactas en (IV.15), determina también las constantes exactas  $C_K$  en la interacción configuracional -ecs.(IV.14) y (IV.45)- con la correspondiente normalización  $\langle \Phi | \Psi \rangle = 1$  . Es deseable que los operadores efectivos para las propiedades moleculares, también ofrezcan resultados exactos, al ser utilizados con la base de autofunciones de estados de valencia de (IV.14), obteniéndose en forma directa, mediante las técnicas de doble perturbación (55,71). Definamos el hamiltoniano

$$\hat{H}' = \hat{H} + \mu \hat{B} \quad (IV.67)$$

donde  $\hat{B}$  es el operador que nos interesa. El verdadero hamiltoniano efectivo de valencia para  $\hat{H}'$ , esto es  $\hat{H}'^V$ , se obtiene reemplazando  $\hat{H}'$  en el análisis que hemos desarrollado en las secciones precedentes. Tomando  $(\frac{\partial}{\partial \mu} \hat{H}'^V)_{\mu} = 0$  se obtiene el operador efectivo  $\hat{B}^V$  en la base N-electrónica  $\{\Delta_K\}$ , siendo (simbólicamente)

$$\begin{aligned} \hat{B}^V = & B_{pp} + B_{pq} (E'_{11q} - H_{qq})^{-1} H_{qp} + H_{pq} (E'_{11q} - H_{qq})^{-1} B_{qp} + \\ & + H_{pq} (E'_{11q} - H_{qq})^{-1} B_{qq} (E'_{11q} - H_{qq})^{-1} H_{qp} \end{aligned} \quad (IV.68)$$

Es posible efectuar un análisis de  $\hat{B}^V$  en términos de los parámetros auténticos, como se hizo en el caso de  $\hat{H}^V$ . En tal sentido, para que los parámetros legítimos de la propiedad B sean transferibles en máxima medida (entre estados diferentes y moléculas diferentes), resulta provechoso que las partes correlacionales de  $\hat{B}^V$  sean lo más pequeñas posible (55).

#### IV-4.e Los orbitales químicos

Para el cálculo explícito de los parámetros auténticos, hace falta una especificación matemática de los orbitales. En principio, pa

mos primero aislar  $\chi_K(E_j)$  y separar entonces las contribuciones de los diferentes tipos de excitaciones relevantes. El coeficiente de un tipo particular de configuración excitada  $\alpha_{L_i} \alpha_i$  es el siguiente

$$C_{L_i \alpha_i}^j = \sum_K C_K^j \langle L_i \alpha_i | \chi_K(E_j) \rangle \quad (\text{IV.70})$$

Aun conociendo  $C_{L_i \alpha_i}^j$  y los  $C_K^j$ , la (IV.70) queda como una ecuación de  $N_K$  incógnitas, las  $\{\langle L_i \alpha_i | \chi_K(E_j) \rangle\}$ , una para cada  $K$ . En consecuencia, las  $\chi_K$  no pueden determinarse a partir de (IV.70) solamente.

Afortunadamente,  $\hat{H}^V$  es energéticamente dependiente y la (IV.49) tiene  $N_K$  autofunciones linealmente independientes cuando  $E=E_j$  y

$$\Psi_\lambda(E_j) = \sum_K C_K^\lambda(E_j) [\Delta_K + \chi_K(E_j)] \quad (\text{IV.71})$$

con autovalores  $E_\lambda(E_j)$ . Las  $\Psi_\lambda(E_j)$  no son autofunciones del hamiltoniano molecular completo, salvo para el caso (o los casos degenerados) en que los autovalores de  $\hat{H}^V(E_j)$  satisfagan

$$E_\lambda(E_j) = E_j \quad (\text{IV.72})$$

Estas soluciones algo particulares de (IV.13), (IV.48) y (IV.49) (o sus equivalentes), nos dan el conjunto de  $N_K$  ecuaciones linealmente independientes

$$C_{L_i \alpha_i}^\lambda(E_j) = \sum_K C_K^\lambda(E_j) \langle L_i \alpha_i | \chi_K(E_j) \rangle \quad (\text{IV.73})$$

las que determinan unívocamente los coeficientes de interacción configuracional  $\langle L_i \alpha_i | \chi_K(E_j) \rangle$  para cada una de las funciones  $\chi_K(E_j)$ . Nótese que las mismas  $\chi_K(E)$  contribuyen a cada una de las autofunciones  $\Psi_\lambda(E_j)$  de  $\hat{H}^V(E_j)$ . Obsérvese también que, dada la autofunción  $\phi_j$  de  $\hat{H}^V(E_j)$  de autovalores  $E_j$ , podemos usar directamente (IV.51) para evaluar

$$\langle L_i \alpha_i | \chi_K(E_j) \rangle = \sum_{L_j \alpha_j} \langle L_i \alpha_i | (E_j - \hat{H}^V)^{-1} | L_j \alpha_j \rangle \langle L_j \alpha_j | \hat{H}^V | K \rangle \quad (\text{IV.74})$$

ra cualquier elección de  $\{c,v\}$ , las ecs.(IV.55) y (IV.56) definen unívocamente el  $\hat{H}^V(E)$  apropiado para esa elección. Lo ideal es que el  $\{c,v\}$  a utilizar provea la óptima transferibilidad intermolecular e interestatal de los parámetros. Esto, sin embargo, es de difícil implementación debido a los cálculos que se requieren, a gran escala, de interacción configuracional.

Existen dos enfoques con relación a los orbitales: uno optimista y otro pesimista. El primero supone que se puede comenzar por un conjunto primitivo  $\{c_o, v_o\}$  ( es el caso del CNDO y del INDO), elegido en base a los átomos presentes exclusivamente. El conjunto se ortogonaliza y localiza adecuado al caso, dando así el conjunto final  $\{c,v\}$ . Por ello, para analizar las propiedades de transferibilidad, resulta conveniente formular  $\hat{H}^V$  en términos de  $\{c_o, v_o\}$ .

Aquí las dificultades son considerables y además, los parámetros auténticos dependen de pares de configuraciones de los electrones remanentes, por ejemplo,  $\beta_{ij}(E, K_i, K_j)$ .

En el método pesimista, se sostiene que lo más que podemos esperar, es tener orbitales máximamente localizados y ortogonalizados, dependientes de la molécula y por lo tanto intransferibles.

#### IV-4.f Obtención de $\chi_K$

Se puede notar que la evaluación de  $\chi_K(E)$  de las ecs.(IV.53) y (IV.54), representa en verdad una modificación de los métodos ordinarios de interacción configuracional o equivalentes. Es importante que nos preguntemos si estas  $\chi_K(E)$  y por ende, los parámetros auténticos (IV.55) y los de la sección IV-3.d (ii), se pueden obtener a partir de un cálculo ordinario de la función verdadera  $\Psi$  de (IV.41) . Lamentablemente, la respuesta es negativa. Se requiere un esfuerzo computacional extra para poder evaluar los parámetros auténticos<sup>(54)</sup>. Usando las ecs.(IV.41) á (IV.43), podemos escribir la función exacta para el j-ésimo estado electrónico, como

$$\Psi_j = \sum_K c_K^j \left[ \Delta_K + \chi_{K(E_j)} \right] \quad (IV.69)$$

donde  $E_j$  es la energía y  $\Psi_j$  se puede obtener por medio de métodos de interacción configuracional ordinarios.

Para poder extraer los parámetros auténticos individuales, debe-

De todos modos, la evaluación de  $\chi_K(E_j)$  implica un trabajo adicional, más allá del requerido para el cálculo de  $\Psi_j$  y  $E_j$  solamente. No obstante esto, es importante recalcar que es posible llevar a cabo una evaluación aproximada de parámetros auténticos, la que puede ser investigada por medio de funciones de onda de interacción configuracional más modestas y que sin embargo nos conducen a resulta--dos sumamente significativos. Esta vía de cálculo ha sido encarada por Freed y col., pudiendo consultarse las referencias (53.c), (64), (69), (72) y (73), por ejemplo.

## CAPITULO V

### APLICACIONES DE LAS TECNICAS OMEGA

#### V-1. Un análisis numérico

Como hemos visto en el capítulo anterior, la técnica  $w$  es una modificación de la T.H. y la misma asume que aquellos hidrocarburos en los que la carga formal de los carbonos es distinta de la unidad, deben presentar una integral de Coulomb diferente a la del  $C$  de un hidrocarburo alternante, cuya población pi-electrónica  $q$  es igual a la unidad ( $q = 1$ ), cualquiera sea éste.

La expresión que adquiere finalmente  $\alpha$  es la ec.(IV.6)

$$\alpha_i = \alpha_i^0 + w(1-q_i) \beta_{i,i \neq 1}$$

donde ya vimos qué significa cada componente de la expresión (Secc. IV-2.a) . Aquí sólo reiteraremos que  $w$  es un parámetro adimensional, cuyo valor se determina en función de los resultados experimentales y que suele variar entre 0.3 y 1.4 . El esquema de trabajo consiste en obtener una primera distribución de  $q_i$  , calcular los correspondientes  $\alpha_i$  y , disponiendo de  $\beta_{i,i \neq 1}$  , obtener un nuevo conjunto  $\{q_i\}$  .<sup>(73)</sup> Esto se repite hasta la autoconsistencia de los  $q_i$  .

En un método de cálculo como el descrito, existe la posibilidad de que durante el ajuste cíclico de los parámetros, se produzcan divergencias, ya sea de naturaleza absoluta u oscilatoria, o bien una convergencia muy lenta, lo que desde un punto de vista práctico, tampoco resulta satisfactorio.

Cualquier conocimiento previo referido a este comportamiento inapropiado, resultaría ciertamente deseable a fin de poder evitar una pérdida innecesaria de tiempo de cómputo y de permitir efectuar de manera consistente y con correcta formalidad, algunos arreglos necesarios para superar tales inconvenientes.

Goodisman<sup>(74)</sup> , en particular, analizó la técnica  $w$  desde un punto de vista algebraico, con el objeto de poder enunciar algunas de sus propiedades de convergencia. Dedujo para ello un conjunto de e-

cuaciones, demostrando de qué manera varían en las sucesivas iteraciones las desviaciones de las  $q_i$  respecto de sus valores autoconsistentes. De estas ecuaciones se desprende que, en los ciclos sucesivos, las  $q_i$  oscilan alrededor de sus valores finales (lo que pudo comprobarse "experimentalmente"<sup>(75)</sup>), quedando asimismo delineada una vía posible de aceleración de la convergencia.

El trabajo de Goodisman puede considerarse como el punto inicial del estudio analítico de las propiedades de convergencia de los métodos S.E.. En este sentido, se ha extendido con posterioridad un estudio similar, aplicado a la técnica w- $\beta$ -variable en sus versiones con<sup>(76)</sup> y sin<sup>(77)</sup> inclusión de integrales de solapamiento en las ecuaciones seculares y en las correcciones de  $\beta_{ij}$ . En esta última técnica mencionada, se toman en cuenta las variaciones tanto de  $\alpha_i$  (en función de  $q_i$ ), como de  $\beta_{ij}$  (en función del orden de enlace  $p_{ij}$ ) en forma simultánea. Ahora, la integral de resonancia  $\beta$  entre átomos contiguos no es más un valor constante y la correspondiente a átomos no vecinos ya no se considera nula, sino que se establece una dependencia general del tipo<sup>(78)</sup>

$$\beta_{ij} = \beta^0 \exp (A p_{ij} + B) \quad i \neq j \quad (V.1)$$

o si no, la aproximación<sup>(79)</sup>

$$\beta_{ij} = \beta^0 (A p_{ij} + B) \quad i \neq j \quad (V.2)$$

donde A y B son constantes,  $\beta^0$  es un valor de referencia para la integral de Coulomb y  $p_{ij}$ , el orden de unión, se define

$$p_{ij} = 2 \sum_k^{occ} c_{ik} c_{jk} = 2 \sum_k' c_{ik} c_{jk} \quad (V.3)$$

siendo los coeficientes reales y tomando los orbitales, o doblemente ocupados o si no, vacíos.

Entre otros, se observó el hecho de que la característica alternancia cíclica de los signos de las desviaciones de las poblaciones  $q_i$  respecto de sus valores autoconsistentes, no tiene lugar en aquellos métodos en los que se varía la matriz de Fock completa en cada iteración. Como dicha alternancia se produce bajo condiciones muy

restrictivas<sup>(77)</sup> se buscó en ese caso un camino distinto para poder acelerar la convergencia.

Pero veamos ahora rápidamente las definiciones fundamentales y un esquema del procedimiento para obtener las fórmulas que nos conducen a las desviaciones poblacionales. No daremos los detalles que pueden consultarse en los trabajos originales<sup>(74-77)</sup>.

Al igual que en la técnica  $w$ <sup>(73)</sup> supondremos despreciables las integrales de solapamiento. La ecuación secular será entonces

$$\sum_{j=1}^n H_{ij} c_{jk} = E_k c_{ik} \quad i=1, \dots, n \quad (V.4)$$

donde, como sabemos

$$H_{ii} = \alpha_i = \alpha_i^0 + w (\beta (1-q_i)) \quad (V.5)$$

$$H_{ij} = \beta \quad (V.6)$$

La población del centro  $i$  viene dada por

$$q_i = 2 \sum_k^{occ} c_{ik} c_{ik} = 2 \sum_k' c_{ik} c_{ik} \quad (V.7)$$

donde, nuevamente, los coeficientes son reales y los O.M. se hallan doblemente ocupados o vacíos.

Los O.M.  $\Psi_k$  responden al esquema CM-CLOA, es decir

$$\Psi_k = \sum_{i=1}^n c_{ik} \phi_i = \sum_i c_{ik} \phi_i \quad (V.8)$$

siendo los  $\phi_i$ , orbitales atómicos. Se cumple también, por las condiciones de clausura-ortogonalidad, que

$$\sum_{k=1}^n c_{ik} c_{jk} = \delta_{ij} \quad (V.9)$$

$$y \quad \sum_{i=1}^n c_{ik} c_{il} = \delta_{kl} \quad (V.10)$$

Denotemos los autovalores exactos con barras; entonces, la ec.(V.4)

cobra la forma

$$\sum_j \bar{H}_{ij} \bar{c}_{jk} = E_k \bar{c}_{ik} \quad (V.11)$$

En algún estadio del proceso iterativo, supongamos tener

$$c_{ik} = \bar{c}_{ik} + \delta c_{ik} \quad (V.12)$$

donde  $\delta c_{ik}$  es la desviación de  $c_{ik}$  respecto al valor final 'antes' de la resolución de las ecuaciones seculares. Con estos coeficientes se obtendrán los nuevos  $H_{ij}$ , de acuerdo con (V.5) y (V.7). Luego de la resolución de las ecuaciones seculares, obtenemos un nuevo conjunto  $\{\tilde{c}_{ik}\}$ , donde

$$\tilde{c}_{ik} = \bar{c}_{ik} + \delta' c_{ik} \quad (V.13)$$

$\delta' c_{ik}$  denota la desviación del coeficiente respecto al valor final 'luego' de la resolución de las ecuaciones seculares.

Tendremos entonces las siguientes ecuaciones para resolver:

$$\sum_j (\bar{H}_{ij} + \delta H_{ij}) (\bar{c}_{jk} + \delta' c_{jk}) = (\bar{E}_k + \delta' E_k) (\bar{c}_{ik} + \delta' c_{ik})$$

donde  $i, k = 1, 2, \dots, n$  (V.14)

En primer orden, utilizando la (V.11) y aplicando la condición de ortonormalidad, llegamos a que

$$\delta' E_k = -w \beta \sum_i \bar{c}_{ik}^2 \delta q_i \quad (V.15)$$

Vemos que así, la desviación de la energía orbital respecto al valor final 'luego' de la iteración, es un promedio pesado de los valores de las desviaciones poblacionales previos a dicha iteración.

Expresando  $\delta' c_{ik}$  en términos de los  $\bar{c}_{il}$  y tras algunos pasos algebraicos, se llega a que

$$\delta' q_i = 4w \beta \sum_j \delta q_j \sum_k^{occ} \sum_l^{des} (\bar{E}_l - \bar{E}_k)^{-1} \bar{c}_{ik} \bar{c}_{il} \bar{c}_{jl} \bar{c}_{jk} \quad (V.16)$$



Esta ecuación nos da las desviaciones poblacionales de sus valores finales, luego de una iteración, en función de las desviaciones pre-  
vias a esa misma iteración.

Las (V.15) y (V.16), son ecuaciones adecuadas para un control numérico de resultados obtenidos.

Si como valor inicial de  $q_i$  queremos emplear para una iteración un valor promedio de la población, la (V.5) se re-expresa como sigue

$$H_{ii} = \alpha_i^0 + w \beta \left[ 1 - \frac{(q_i)_n + (q_i)_{n-1}}{2} \right] \quad (V.17)$$

y siguiendo luego el mismo camino propuesto por Goodisman<sup>(74)</sup> para (V.17), las ecs.(V.15) y (V.16) cobran la forma más general

$$\delta'E_k = - \frac{w\beta}{2} \sum_i \bar{c}_{ik}^2 \left[ (q_i)_n + (q_i)_{n-1} \right] \quad (V.18)$$

$$\delta'q_i = 2w\beta \sum_k^{occ} \sum_l^{des} \sum_j (\bar{E}_l - \bar{E}_k)^{-1} \bar{c}_{jl} \bar{c}_{jk} \bar{c}_{ik} \bar{c}_{il} \cdot$$

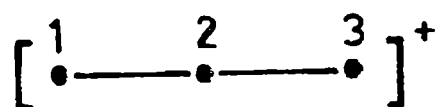
$$\cdot \left[ (\delta q_j)_n + (\delta q_j)_{n-1} \right] \quad (V.19)$$

$n$  y  $(n-1)$  indican las dos iteraciones precedentes a la  $(n+1)$ -ésima en curso. Estas dos ecuaciones son también de control o chequeo numérico y, obviamente, si  $(\delta q_i)_{n-1} = (\delta q_i)_n$ , se reducen a (V.15) y (V.16) respectivamente.

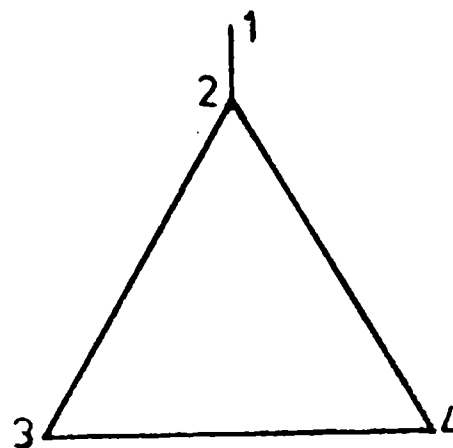
Una verificación de las ecuaciones deducidas, implica comparar numéricamente las ecuaciones obtenidas por Goodisman para la técnica  $w$ -ampliadas luego por Castro<sup>(76,77)</sup>, con los valores 'experimentales' obtenidos para algunas moléculas. En efecto, en la Fig.V.1 se muestran seis moléculas a las que se aplicó la técnica  $w$ , analizando luego las desviaciones energéticas y poblacionales<sup>(80)</sup>. Ellas son:

- a) catión alilo
- b) metil-ciclopropano

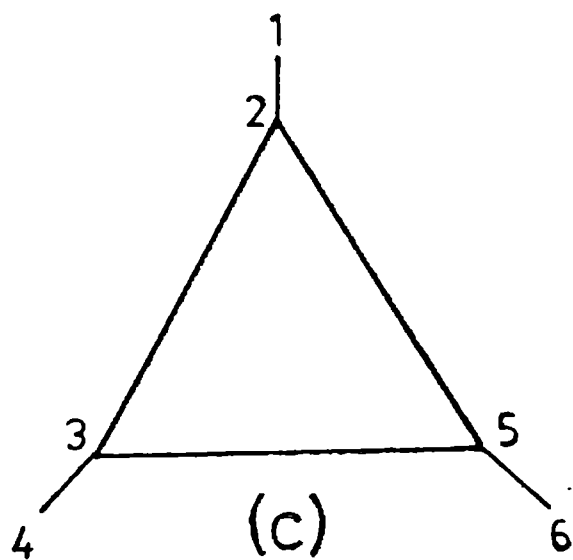
- c) trimetil-ciclopropano
- d) metil-ciclopentadieno
- e) metil-cicloheptatrieno



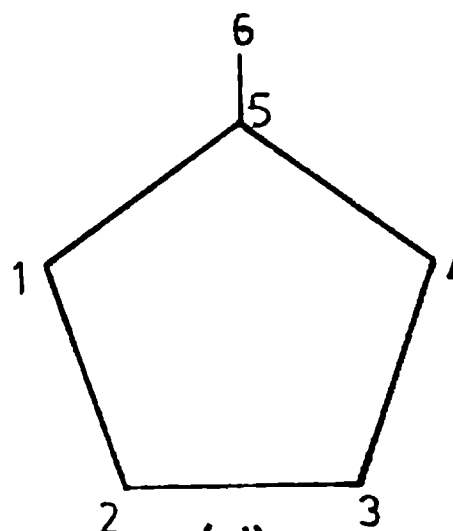
(a)



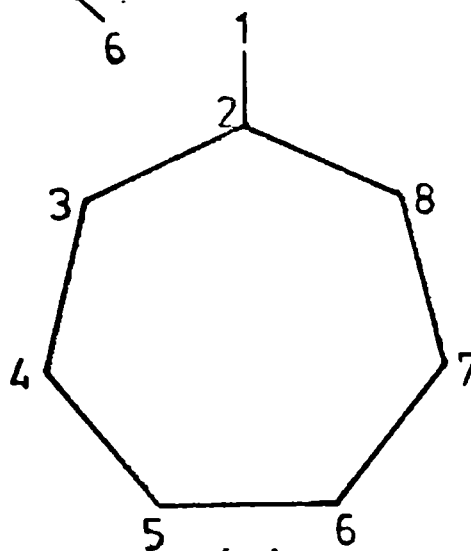
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. V.1

Para las moléculas a), c) y e), se usó directamente el valor inmediato anterior para las  $q_i$ . Seguidamente, se efectuó el cálculo con uso de los valores promedio de las  $q_i$ , nuevamente para a) y luego para b) y d).

Para analizar los resultados (Tablas V.1 á V.12) apropiadamente, es necesario recordar que las llamadas 'ecuaciones de control' se dedujeron suponiendo que las desviaciones son lo suficientemente pequeñas como para poder considerar a las ecuaciones lineales y poder evaluar algunas incógnitas - por ejemplo, el desprecio de los términos de segundo orden en la ec.(V.13) -. En consecuencia, resulta esperable que se presente una mayor concordancia en los últimos ciclos iterativos, donde las desviaciones son efectivamente pequeñas.

En todos los casos se aplicó un valor de 1.4 para  $w$ . En las tablas V.1 á V.6, se muestran los resultados obtenidos para las ecuaciones (V.15) y (V.18), en tanto que en las tablas V.7 á V.12 se informan los resultados de las ecuaciones (V.16) y (V.19). Se puede observar rápidamente que se evidencia un ajuste satisfactorio entre los valores teóricos y los experimentales, siendo esto sobre todo manifiesto para los últimos ciclos de cada proceso iterativo, como ya anticipáramos. También es dable notar la alternancia de los signos de las desviaciones en las iteraciones sucesivas, predichas teóricamente y coherentes con lo hallado experimentalmente<sup>(75)</sup>.

Un análisis similar al expuesto, pensamos, debe en principio poder aplicarse a cualquier modelo de teorías semiempíricas, como por ejemplo el CNDO, MINDO, INDO, EHT, PCILO, etc. Todos ellos, al igual que la sencilla técnica  $w$ , modifican los elementos de matriz del hamiltoniano en función de las poblaciones calculadas.

Tabla V.1 : Molécula (a).

$\delta E_k(\beta \cdot 10^{-4})$  = desviación experimental respecto del valor final de energía del k-ésimo nivel  
 $\delta'E_k(\beta \cdot 10^{-4})$  = la misma desviación, calculada según la ec.(V.15)

Nº Iter.	$\delta E_{1-}$	$\delta'E_{1-}$	$\delta E_{2-}$	$\delta'E_{2-}$	$\delta E_{3-}$	$\delta'E_{3-}$
0	4137	----	6012	----	3851	----
1	210	285	-988	-988	778	703
2	-238	-200	694	692	-456	-494
3	126	146	-505	-506	380	361
4	-114	-104	360	359	-246	-257
5	69	75	-261	-261	191	186
6	-57	-54	187	187	-130	-133
7	37	39	-135	-135	98	96
8	-29	-29	98	97	-68	-70
9	19	21	-70	-68	50	51
10	-15	-15	51	50	-36	-37
11	10	10	-36	-37	26	26
12	-8	-7	27	26	-19	-19
13	5	5	-18	-20	14	14
14	-4	-4	14	13	-10	-9
15	2	2	-9	-10	7	6
16	-3	-2	7	6	-5	-5
17	1	1	-5	-6	4	4
18	-2	-1	4	3	-2	-3
19	0	0	-2	-3	2	2
20	-1	-1	2	1	-1	-1
21	0	0	-1	-2	1	1
22	-1	-1	1	0	-1	-1
23	1	1	0	-1	1	1
24	0	-1	1	0	0	-1

Léase la nota al comienzo de la Tabla V.1

Tabla V.2: Molécula (c) ; los niveles 2-3 y 5-6 , son degenerados.

Nº Iter.	$\delta E_1$	$\delta' E_1$	$\delta E_2$	$\delta' E_2$	$\delta E_4$	$\delta' E_4$	$\delta E_5$	$\delta' E_5$
0	2862	-----	312	-----	6021	-----	8570	-----
1	-1338	211	-126	2407	-1301	-210	-2513	-2407
2	448	81	43	-928	564	80	968	928
3	-175	30	-17	343	200	-30	-358	-343
4	65	-11	6	-129	77	11	136	129
5	-24	4	-3	49	29	-4	-50	-49
6	10	-2	1	-19	11	2	20	19
7	-3	1	0	7	-4	0	-7	-7
8	2	0	0	-3	1	0	3	3
9	0	0	0	1	-1	0	-1	-1
10	0	0	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla V.3: Molécula (e) ; sólo se consideraron las veinte primeras iteraciones.

Nº Iter.	$\delta E_1$	$\delta' E_1$	$\delta E_2$	$\delta' E_2$	$\delta E_3$	$\delta' E_3$	$\delta E_4$	$\delta' E_4$
0	220	-----	1824	-----	1878	-----	1873	-----
1	-15	30	2	-11	16	15	-21	-14
2	10	13	-5	-5	-12	-10	3	5
3	-8	-9	4	-3	7	7	1	0
4	7	8	-2	-7	-3	-3	-4	-4
5	-5	-6	2	2	1	2	4	5
6	5	6	-1	-1	0	0	-6	-4
7	-4	-5	1	0	0	-1	5	4
8	4	4	-1	-1	1	0	-6	-5
9	-3	-5	1	-1	-1	-1	5	5
10	4	4	-1	-1	1	3	-5	-5
11	-3	-4	1	1	0	0	4	4
12	3	4	0	-1	1	0	-4	-6
13	-2	-2	1	-1	0	0	3	3
14	3	3	0	-1	1	1	-4	-4
15	-2	-2	1	0	0	-1	3	4
16	2	3	0	-1	1	1	-3	-4
17	-2	-1	1	0	0	-1	2	2
18	2	2	0	-1	1	0	-3	-3
19	-1	-1	1	-1	0	0	2	2
20	2	2	0	-1	1	0	-2	-2

Tabla V.3: Molécula (e) (cont.); consideradas sólo las veinte primeras iteraciones

Nº Iter.	$\delta E_5$	$\delta'E_5$	$\delta E_6$	$\delta'E_6$	$\delta E_7$	$\delta'E_7$	$\delta E_8$	$\delta'E_8$
0	1850	-----	1970	-----	1988	-----	1948	-----
1	54	52	68	71	7	6	23	24
2	54	56	55	56	5	6	7	5
3	52	41	51	49	2	2	2	2
4	45	47	46	47	0	0	1	1
5	44	42	43	46	0	2	0	1
6	38	40	39	40	1	1	1	0
7	37	34	37	36	1	2	1	1
8	32	34	33	33	1	0	1	1
9	31	30	31	30	1	2	1	1
10	27	28	28	29	1	0	1	1
11	27	25	26	25	0	1	1	0
12	23	25	23	24	1	0	1	1
13	23	21	22	21	0	1	1	1
14	19	21	20	21	1	1	1	0
15	19	17	19	17	0	1	0	0
16	16	18	17	17	1	0	1	0
17	16	15	16	14	0	1	0	0
18	13	15	14	13	1	0	1	1
19	14	12	14	13	0	2	0	1
20	11	13	12	13	1	0	1	0

Tabla V.4: Molécula (a)

$\delta E_k ( \cdot 10^{-3} )$  = desviación experimental respecto del valor final de energía del k-ésimo nivel

$\delta'E_k ( \cdot 10^{-3} )$  = la misma desviación, calculada según la ec.(V.18)

Nº Iter.	$\delta E_1$	$\delta'E_1$	$\delta E_2$	$\delta'E_2$	$\delta E_3$	$\delta'E_3$
0	414	---	601	---	385	---
1	21	14	99	50	78	35
2	4	4	15	15	11	10
3	1	0	2	3	2	1
4	0	0	0	1	0	0
5	0	0	0	1	0	0

Tabla V.5 : Molécula (b)

Léase la nota al comienzo de la Tabla V.4

Nº Iter.	$\delta E_1 - \delta' E_1$	$\delta E_2 - \delta' E_2$	$\delta E_3 - \delta' E_3$	$\delta E_4 - \delta' E_4$
0	70	---	384	---
1	-2	5	-2	0
2	-1	5	-1	-1
3	0	3	0	1
4	0	1	0	0

Tabla V.6 : Molécula (d); léase la nota al comienzo de la Tabla V.4

Nº Iter.	$\delta E_1 - \delta' E_1$	$\delta E_2 - \delta' E_2$	$\delta E_3 - \delta' E_3$	$\delta E_4 - \delta' E_4$	$\delta E_5 - \delta' E_5$	$\delta E_6 - \delta' E_6$
0	-21	---	85	---	---	---
1	24	14	37	118	---	0
2	-6	-5	9	-89	22	37
3	0	-1	2	13	-4	-6
4	0	-1	1	-4	4	-1
5	0	0	0	0	1	-1

Tabla V.7: Molécula (a)

$\delta q_i (10^{-4})$  = desviación experimental respecto del valor final referido al átomo i.

$\delta' q_i (10^{-4})$  = la misma desviación calculada según la ec.(V.16)

Nº Iter.	$\delta q_1$	$\delta' q_1$	$\delta q_2$	$\delta' q_2$
0	702	----	-1412	----
1	-499	- 502	990	1017
2	357	362	- 723	- 713
3	-261	- 254	514	521
4	182	191	- 373	- 370
5	-138	- 128	267	269
6	92	102	- 193	- 192
7	- 73	- 64	139	139
8	46	55	- 100	- 100
9	- 40	- 32	72	71
10	22	32	- 52	- 52
11	- 23	- 13	37	38
12	9	19	- 27	- 27
13	- 14	- 3	19	20
14	3	13	- 14	- 14
15	- 9	1	10	10
16	- 1	9	- 7	- 7
17	- 6	4	5	5
18	- 3	7	- 4	- 3
19	- 5	5	3	3
20	- 4	6	- 2	- 2
21	- 3	6	1	2
22	- 6	4	- 1	- 1
23	- 2	8	1	1
24	- 7	3	0	1

Tabla V.8: Molécula (c)

Léase la nota al comienzo de la Tabla V.7

Nº Iter	$\delta q_1$	$\delta' q_1$	$\delta q_2$	$\delta' q_2$
0	-1885	----	1885	----
1	722	1116	- 722	-865
2	- 268	- 427	268	331
3	101	159	- 101	-122
4	- 38	- 60	38	46
5	14	23	- 14	- 18
6	- 5	- 8	5	7
7	2	3	- 2	- 2
8	- 1	0	1	1
9	0	0	0	0
10	0	0	0	0
11	0	0	0	0



Tabla V.9 : Molécula (e)

Léase la nota al comienzo de la Tabla V.7

Se consideraron sólo las veinte primeras iteraciones.

Nº Iter.	$\delta q_1$	$\delta' q_1$	$\delta q_2$	$\delta' q_2$	$\delta q_3$	$\delta' q_3$	$\delta q_4$	$\delta' q_4$	$\delta q_5$	$\delta' q_5$
0	-36	---	143	---	-67	---	-24	---	11	---
1	-2	-1	-104	-102	71	39	-30	-30	14	13
2	1	1	82	83	-65	-67	35	37	-12	-12
3	-2	-1	-70	-68	61	60	-38	-36	12	11
4	1	1	59	60	-55	-56	36	37	-11	-11
5	-1	-1	-54	-52	52	51	-35	-33	11	10
6	1	1	47	48	-46	-48	32	32	-9	-10
7	-1	-1	-42	-42	44	43	-31	-30	10	8
8	1	1	39	40	-39	-41	28	28	-8	-9
9	-1	-1	-37	-35	37	36	-27	-26	9	8
10	1	1	33	34	-33	-34	23	24	-7	-8
11	-1	-1	-31	-30	32	29	-23	-20	8	7
12	0	1	27	28	-28	-29	20	20	-6	-7
13	-1	-1	-27	25	27	26	-20	-18	7	5
14	0	1	23	25	-23	-25	17	17	-5	-6
15	-1	0	-23	20	23	21	-17	-15	6	5
16	0	0	19	20	-19	-21	14	15	-4	-5
17	-1	0	-19	-17	20	21	-14	-13	5	3
18	0	0	16	17	-16	-17	12	14	-3	-3
19	-1	0	-16	-15	17	15	-12	-11	4	2
20	0	0	14	15	-14	-16	10	12	-3	-2

Tabla V.10 : Molécula (a)

$\delta q_i (10^{-3})$  = desviac. del valor final del átomo i .

$\delta' q_i (10^{-3})$  = la misma desviac., según la ec.(V.19)

<u>Nº Iter.</u>	<u><math>\delta q_1</math>—</u>	<u><math>\delta' q_1</math></u>	<u><math>\delta q_2</math>—</u>	<u><math>\delta' q_2</math></u>
0	71	----	-141	----
1	-49	-25	99	51
2	-7	-8	15	15
3	-1	-1	2	2
4	0	0	1	1
5	0	0	0	0

Tabla V.11: Molécula (b)

Léase nota al comienzo de Tabla V.10.

<u>Nº Iter.</u>	<u><math>\delta q_1</math>—</u>	<u><math>\delta' q_1</math></u>	<u><math>\delta q_2</math>—</u>	<u><math>\delta' q_2</math></u>	<u><math>\delta q_3</math>—</u>	<u><math>\delta' q_3</math></u>
0	-10	---	10	---	0	---
1	0	0	-5	-2	2	1
2	0	0	-1	-1	0	1
3	0	0	-1	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0

Tabla V.12: Molécula (d)

Léase nota al comienzo de Tabla V.10.

<u>Nº Iter.</u>	<u><math>\delta q_1</math></u>	<u><math>\delta' q_1</math></u>	<u><math>\delta q_2</math></u>	<u><math>\delta' q_2</math></u>	<u><math>\delta q_5</math></u>	<u><math>\delta' q_5</math></u>	<u><math>\delta q_6</math></u>	<u><math>\delta' q_6</math></u>
0	-23	---	33	---	-68	---	181	---
1	-2	-1	51	24	122	58	-221	-107
2	11	11	-16	-15	-24	-24	35	33
3	0	-1	2	4	2	2	-6	-7
4	1	0	-1	1	-1	-1	1	1
5	0	0	0	1	0	0	0	0

## V-2. La técnica omega biparamétrica

La técnica  $w$  puede justificarse en forma algo grosera<sup>(81)</sup>, si comparamos la ec.(V.5) con las ecuaciones de la teoría P.P.P.<sup>(44,45)</sup>. Si escribimos para dicha teoría las expresiones

$$E_{\alpha} = \sum_i c_{\alpha i}^2 \alpha_i + 2 \sum_{i < j} c_{\alpha i} c_{\alpha j} \beta_{ij} \quad (V.20)$$

$$\alpha_i = (\alpha_i)_{\text{core}} + 1/2 q_i (ii|ii) + \sum_{j \neq i} q_j (ii|jj) \quad (V.21)$$

$$\beta_{ij} = (\beta_{ij})_{\text{core}} - 1/2 p_{ij} (ii|jj) \quad (V.22)$$

y aplicamos en (V.5) las siguientes definiciones,

$$\alpha_i^0 = (\alpha_i)_{\text{core}} + 1/2 (ii|ii) \quad (V.23)$$

$$w \beta = - 1/2 (ii|ii) \quad (V.24)$$

resulta que, despreciando las integrales bicéntricas en (V.21), las ecs.(V.5) y (V.21) son iguales. Por lo tanto, las diferencias que pudieran aparecer entre ambos métodos (PPP y  $w$ ), serían en principio atribuibles al desprecio de las integrales de dos centros en  $\alpha_i^0$  y en  $\beta$ . Siendo atractiva la idea de incorporar estos efectos en la técnica  $w$ , pero reteniendo la simplicidad del método, Mathur y col.<sup>(82)</sup> implementaron una técnica  $w$  biparamétrica (TPOT : del inglés, Two Parameter Omega Technique), razonando lo siguiente:

Si se escribe en forma similar a lo hecho para  $\alpha_i$  en (V.5)

$$\beta_{ij} = \beta + (1-p_{ij}) w_{ij} \beta \quad (V.25)$$

esta expresión representa la corrección a la integral de resonancia, debida a la desviación de la unidad (valor correspondiente al etileno) del orden de unión entre los átomos  $i$  y  $j$ . Escribamos ahora la ec.(V.22) como

$$\beta_{ij} = (\beta_{ij})_{\text{core}} - \frac{1}{2} (ii|jj) + (1-p_{ij}) \frac{1}{2} (ii|jj) \quad (V.26)$$

De la comparación de (V.25) y (v.26), vemos que

$$\beta = (\beta_{ij})_{\text{core}} - 1/2 (ii|jj)$$

y también

$$w'_{ij} \beta = 1/2 (ii|jj)$$

Si, como se hace en la T.H., tomamos  $\beta_{ij} = 0$ , si  $j \neq i \pm 1$  y  $S_{ij} = \delta_{ij}$ , entonces consideramos sólo a las integrales de repulsión bicéntricas entre vecinos inmediatos y podemos tomar además  $w'_{ij} = w'$ , esto es un único parámetro, para el caso de homomoléculas. Así finalmente, las ecs.(V.21) y (V.25) se reducen a

$$\alpha_i = \alpha_i^0 + (1-q_i) w \beta - \sum_{\substack{j \text{ unid.} \\ a \ i}} (1-q_j) 2w' \beta \quad (\text{V.27})$$

y

$$\beta_{ij} = \beta + (1-p_{ij}) w' \beta \quad (\text{V.28})$$

que en términos de los elementos de matriz del hamiltoniano pueden expresarse como

$$H_{ii} = H_{ii}^0 + (1-q_i) w H_{ij}^0 - \sum_{\substack{j \text{ unid.} \\ a \ i}} (1-q_j) 2w' H_{ij}^0 \quad (\text{V.27.a})$$

$$H_{ij} = H_{ij}^0 + (1-p_{ij}) w' H_{ij}^0 \quad (\text{V.28.a})$$

Para las ecuaciones dadas vale que

$$w/w' = -(ii|ii) / (ii|jj) \quad (\text{V.29})$$

$$y \quad H_{ii}^0 = (H_{ii})_{\text{core}} + 1/2 (ii|ii) + \sum_{\substack{j \text{ unid.} \\ a \ i}} (ii|jj) \quad (\text{V.30})$$

Como las integrales  $(ii|ii)$  e  $(ii|jj)$  son ambas positivas,  $w$  y  $w'$  deberán tener signos diferentes. Los mismos autores<sup>(82)</sup> hallaron que los mejores resultados se obtienen para  $w' = -0.6$  y  $w = 1.4$ .

### V-3. La técnica omega biparamétrica mejorada - Aplicaciones.

Castro y Fernández<sup>(83)</sup> comprobaron sin embargo que la calidad de los resultados se incrementaba apreciablemente, cuando en lugar de utilizar una dependencia lineal de los  $p_{ij}$  para  $(\beta_{ij} = H_{ij} - \text{ec. (V.28)})$ , se tomaba una dependencia exponencial igual a

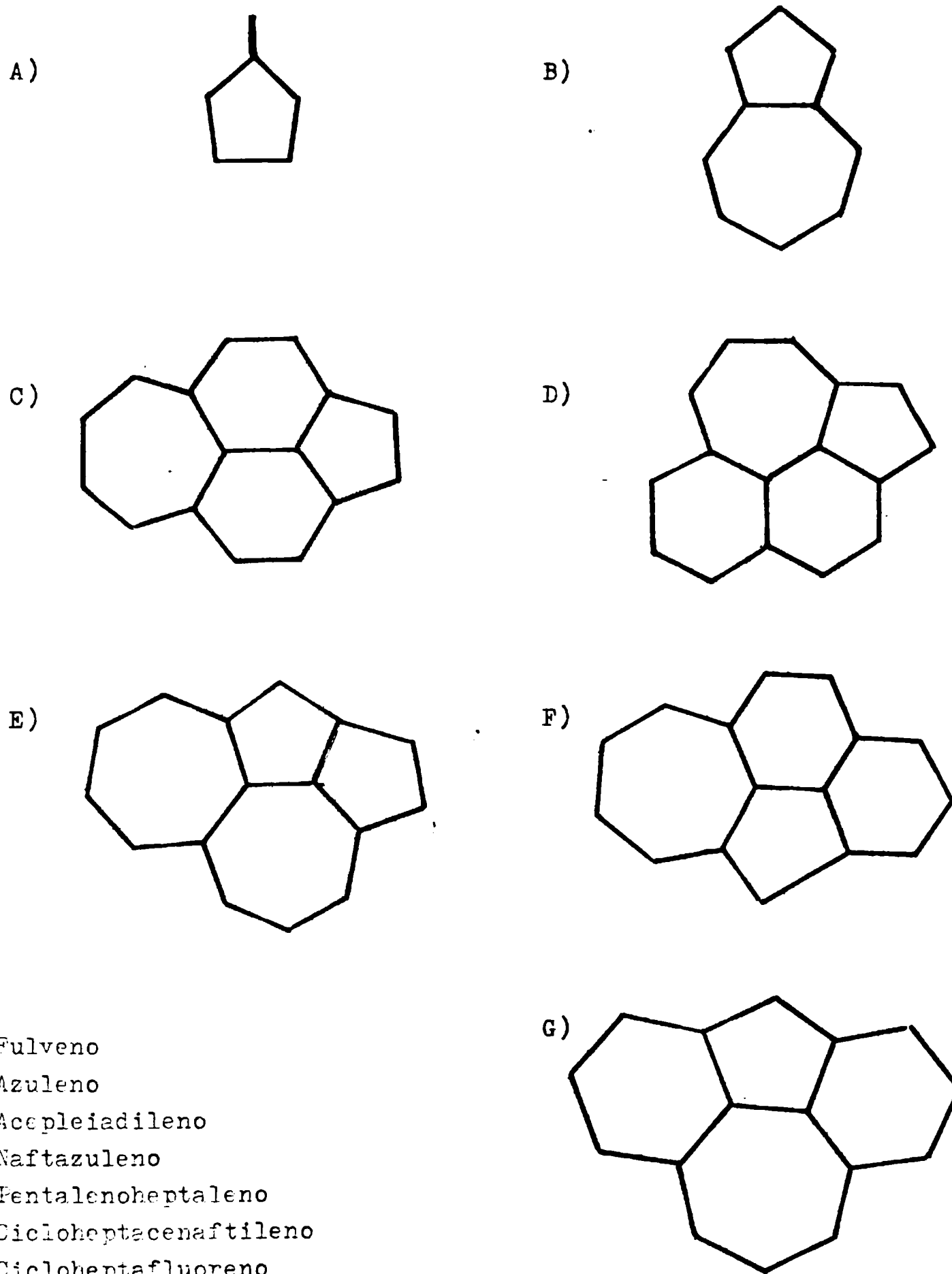
$$H_{ij} = H_{ij}^0 \exp (0.55 p_{ij} - 0.366) \quad (\text{V.31})$$

Esta expresión había sido usada ya con anterioridad por Hush y Pople<sup>(84)</sup> y por Sharma y col.<sup>(85)</sup>, para la correlación de propiedades moleculares con índices estructurales electrónicos.

Esta nueva ITPOT (Improved Two-Parameter Omega Technique), fue aplicada al cálculo de longitudes de unión, potenciales de ionización y transiciones electrónicas para hidrocarburos aromáticos<sup>(83-a)</sup> y polienos<sup>(83-b)</sup> y al análisis de la aromaticidad de hidrocarburos semi-bencenoides y no-bencenoides<sup>(83-c)</sup>. En general, pudo observarse un muy buen acuerdo entre los resultados arrojados por la técnica y los valores experimentales.

En nuestro caso, hemos estudiado el comportamiento de la ITPOT al aplicarla al cálculo de momentos dipolares de algunos hidrocarburos no-bencenoides<sup>(86-a)</sup> y luego a la obtención de longitudes de unión de algunos hidrocarburos aromáticos<sup>(86-b)</sup>.

Con relación al cálculo de momentos dipolares, en la Tabla(V.13) es posible comparar los resultados ofrecidos por diversos métodos, aplicados a los hidrocarburos de la Fig.V.2. Los mismos, además de haber sido estudiados a través de métodos tradicionales tales como la T.H. y la técnica w, fueron también analizados mediante una técnica w autoconsistente<sup>(87)</sup>. Debido a que no se dispone del valor del momento dipolar experimental para todos los casos, se reportan los datos provenientes de otros cálculos teóricos, para poder efectuar una comparación general. Los datos estructurales utilizados, además, son los informados por Dasgupta y col.<sup>(88,89)</sup>.



- A) Fulveno
- B) Azuleno
- C) Acepleiadileno
- D) Naftazuleno
- E) Pentalenoheptaleno
- F) Cicloheptacenaftileno
- G) Cicloheptafluoreno

Fig.V.2

Tabla V.13: Momentos dipolares de algunos hidrocarburos no-bencenoides (en Debyes).

Hidrocarburo	Método de Huckel	Técnica Omega	T. Omega SCF	Método SCF	ITPOT	Exp.
Fulveno	4.75	2.70	1.96	-	1.27	1.2 <sup>x</sup>
Azuleno	6.41	4.70	1.99	1.79 <sup>a</sup> 2.20 <sup>b</sup> 2.20 <sup>c</sup> 2.74 <sup>d</sup>	2.61	1.0 <sup>x</sup>
Acepleladieno	8.47	6.89	5.30	1.15 <sup>a</sup> 2.06 <sup>b</sup>	4.23	0.5 <sup>y</sup>
Naftazuleno	5.93	4.53	3.64	1.71 <sup>a</sup> 1.70 <sup>b</sup>	6.12	-
Pentalenoheptaleno	5.74	4.45	3.40	1.68 <sup>a</sup> 1.51 <sup>b</sup>	1.84	-
Cicloheptacenaftileno	4.37	3.47	2.67	0.60 <sup>a</sup> 0.87 <sup>b</sup>	3.84	-
Cicloheptafluoreno	10.09	8.10	4.39	4.28 <sup>a</sup> 4.00 <sup>b</sup> 3.54 <sup>c</sup> 4.25 <sup>d</sup>	5.19	-

- a: Lo, D.H., and Whitehead, M. A. Can. J. Chem. 46: 2027 (1968).  
b: Chung, A.L. H., and Dewar, M. J. S., J. Chem. Phys. 42: 756 (1965).  
c: Dewar, M. J. S., and Harget, A. J., Proc. Roy. Soc (London) A315: 443, 457 (1970).  
d: Yamaguchi, H., Nakajima, T., and Kuni, T. L., Theor. Chim. Acta (Berl.) 12: 349 (1968).  
x: Wheland, C. W., and Mann, D. E., J. Chem. Phys. 17: 264 (1949).  
y: Pitt, D. A., Petro, A. J., and Smyth, C. P., J. Amer. Chem. Soc. 79: 5633 (1975).

Los resultados de la Tabla (V.13) muestran que los valores de  $\mu$  calculados con la ITPOT superan a los obtenidos por el método de Hückel y los de la técnica w tradicional. También se observa que esos mismos valores son comparables a los de la técnica w autoconsistente y similares en algunos casos a los determinados por procedimientos autoconsistentes más elaborados, con cálculo explícito de interacciones electrónicas.

En cuanto a las longitudes de unión, hemos calculado las distancias entre los carbonos de los compuestos aromáticos mostrados en la Fig. V.3, mediante dos fórmulas teóricas presentadas hace tiempo, las que establecen dependencias de diferente tipo entre la longitud de unión y el orden de unión de dos centros.

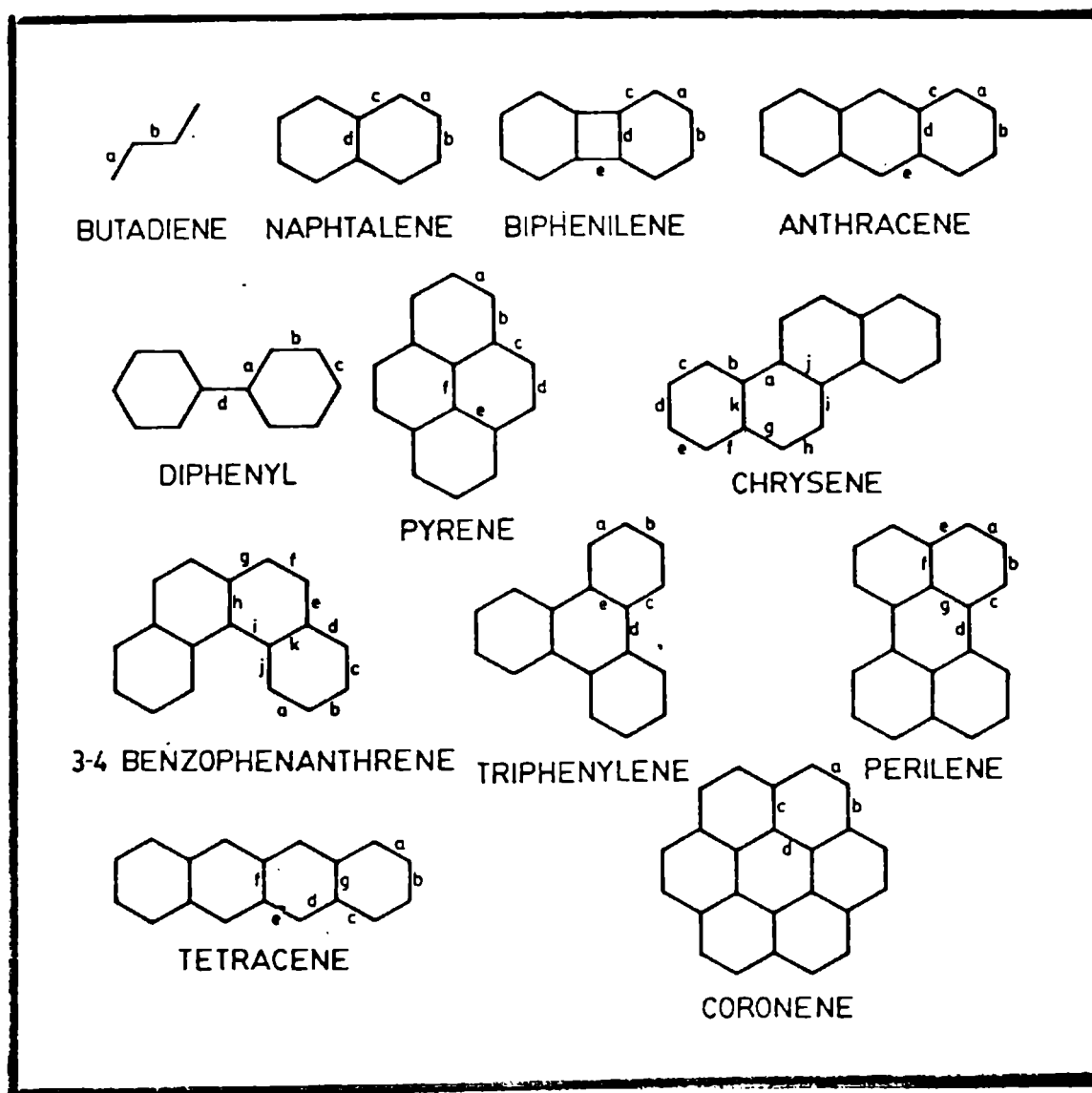


Fig.(V.3)

Como sabemos, el orden pi-electrónico entre dos átomos  $i$  y  $j$ , esto es  $p_{ij}$ , es una medida de la densidad de probabilidad pi-electrónica en la región comprendida entre esos dos átomos. Es lógico pensar en una relación estrecha entre la distancia de unión  $R_{ij}$  y el  $p_{ij}$ , siendo la más sencilla la dependencia lineal

$$R_{ij} = a + b p_{ij} \quad a, b = \text{ctes.} \quad (\text{V.32})$$



Esta expresión puede aplicarse efectuando por ejemplo un ajuste de cuadrados mínimos sobre un conjunto de moléculas, cuyos parámetros geométricos fueron determinados experimentalmente. Un procedimiento como éste, sin embargo, resulta enteramente empírico, dado que existe una suposición inicial, esto es la validez de la ec.(V.32).

El primer intento tendiente a proveer un esquema teórico para la derivación de una relación  $R_{ij} \leftrightarrow p_{ij}$ , partiendo de los primeros principios, ha sido efectuado por Coulson<sup>(90)</sup>, dando lugar a la presentación posterior de otras diversas fórmulas<sup>(78,91-94)</sup>. La fórmula debida a Coulson es la siguiente:

$$R_{ij} = 1.515 - \frac{0.18}{1 + K \left( \frac{1 - p_{ij}}{p_{ij}} \right)} \quad (V.33)$$

y se basa en la teoría de OM-CLOA<sup>(90)</sup>. El factor K es un cociente entre las respectivas constantes de fuerza de una unión C-C simple y una doble. El mismo presenta, en función de su definición, un valor de 0.45. Sin embargo, tal valor conduce a resultados teóricos absurdos, por lo cual se le adjudica en la práctica un valor igual a 1.05. Con el propósito de superar esta dificultad formal, Gastmans y col.<sup>(95)</sup> derivaron por teoría de perturbaciones una expresión, cuya forma es

$$R_{ij} = 1.574 - \frac{0.239}{1 + \frac{0.444 p_{ij} + 0.0488 \Pi_{ij,ij}}{0.632 p_{ij} + 0.0999 \Pi_{ij,ij}} \left\{ \frac{1 - p_{ij}}{p_{ij}} \right\}} \quad (V.34)$$

en la que  $\Pi_{ij,ij}$  es la polarizabilidad unión-unión standard, cuya definición general es

$$\Pi_{ij,kl} = \frac{\partial p_{ij}}{\partial \beta_{kl}}$$

Ésta representa el cambio en primer orden del orden de unión entre los átomos i y j, debido a una perturbación  $\delta \beta_{kl}$  en la integral de

resonancia  $\rho_{kl}$ .

En la Tabla V.14 se informan los valores obtenidos para las uniones  $R_{ij}$ , tras haberlas calculado empleando ambas ecuaciones, (V.33) y (V.34); los valores experimentales también se incluyen en la tabla. Para cada ecuación, los órdenes de unión fueron hallados utilizando primero la TPOT y luego la ITPOT. Todos estos resultados se encuentran reportados en la Tabla V.14. Asimismo, con el objeto de fundamentar cuantitativamente este análisis, presentamos en la Tabla V.15 los valores de dos parámetros de control,  $d$  y  $s$ , que se definen como

$$d = (1/n) \sum_{\text{uniones}}^n \left| R_{ij}^{\text{teó}} - R_{ij}^{\text{exp}} \right| \quad (\text{V.35})$$

$$s = nd^2 - (1/n^2) \left\{ \sum_{\text{uniones}}^n (R_{ij}^{\text{teó}} - R_{ij}^{\text{exp}}) \right\}^2 \quad (\text{V.36})$$

donde  $n$  es el número de moléculas consideradas.

De las Tablas V.14 y V.15, podemos decir que la combinación de la ITPOT y la ec.(V.34) es la que nos lleva a obtener los mejores valores.

Tabla V.14: Longitudes de unión calculadas y experimentales ( en Å )

<u>Molécula</u>	$R_{ij}$	<u>ec.(V.33)</u>		<u>ec.(V.34)</u>		<u>Exp.</u>
		TPOT	ITPOT	TPOT	ITPOT	(*)
Butadieno	a	1.343	1.346	1.342	1.346	1.337
	b	1.466	1.456	1.485	1.477	1.479
Naphtaleno	a	1.376	1.381	1.373	1.380	1.367
	b	1.422	1.416	1.424	1.421	1.413
	c	1.425	1.421	1.429	1.429	1.421
	d	1.411	1.418	1.411	1.425	1.419

(\*) según citado en ref.(96)

Tabla V.14 : continuación

<u>Molécula</u>	<u>R<sub>ij</sub></u>	<u>ec.(V.33)</u>		<u>ec.(V.34)</u>		<u>Exp.</u>
		TPOT	ITPOT	TPOT	ITPOT	(°)
Biphenyleno	a	1.408	1.407	1.408	1.411	1.423
	b	1.388	1.390	1.386	1.390	1.385
	c	1.388	1.390	1.386	1.391	1.372
	d	1.413	1.414	1.414	1.420	1.426
	e	1.485	1.478	1.513	1.516	1.514
Anthraceno	a	1.368	1.376	1.366	1.375	1.368
	b	1.432	1.422	1.437	1.431	1.419
	c	1.436	1.428	1.442	1.438	1.436
	d	1.424	1.427	1.427	1.436	1.428
	e	1.403	1.405	1.403	1.408	1.399
Biphenylo	a	1.402	1.404	1.401	1.407	1.397
	b	1.395	1.395	1.394	1.396	1.397
	c	1.398	1.398	1.396	1.401	1.397
	d	1.467	1.459	1.484	1.484	1.507
Pyreno	a	1.397	1.397	1.396	1.398	1.380
	b	1.405	1.407	1.404	1.411	1.420
	c	1.445	1.436	1.453	1.449	1.442
	d	1.362	1.369	1.359	1.368	1.320
	e	1.416	1.420	1.417	1.427	1.417
	f	1.433	1.426	1.438	1.434	1.417
Chryseno	a	1.439	1.435	1.445	1.446	1.380
	b	1.418	1.415	1.420	1.420	1.393
	c	1.389	1.385	1.379	1.385	1.361
	d	1.415	1.411	1.416	1.416	1.427
	e	1.381	1.384	1.378	1.385	1.419
	f	1.419	1.417	1.420	1.423	1.367
	g	1.436	1.430	1.442	1.440	1.425
	h	1.369	1.374	1.366	1.373	1.466
	i	1.434	1.427	1.439	1.436	1.407
	j	1.389	1.406	1.396	1.409	1.407
	k	1.409	1.415	1.409	1.421	1.398
3-4 Benz o-phenantreno	a	1.381	1.385	1.379	1.385	1.378
	b	1.416	1.411	1.417	1.416	1.409
	c	1.381	1.385	1.379	1.385	1.378
	d	1.419	1.416	1.421	1.422	1.391
	e	1.436	1.430	1.442	1.440	1.443
	f	1.368	1.373	1.366	1.372	1.352
	g	1.435	1.429	1.441	1.439	1.430

(x) según citado en ref.(96)

Tabla V.14 : continuación

Molecula	$R_{ij}$	<u>ec. (V.33)</u>		<u>ec. (V.34)</u>		<u>Exp.</u> (°)
		TPOT	ITPOT	TPOT	ITOP	
	h	1.397	1.406	1.396	1.409	1.412
	i	1.437	1.433	1.444	1.445	1.446
	j	1.418	1.416	1.420	1.422	1.433
	k	1.409	1.415	1.409	1.421	1.431
Tripheny- leno	a	1.389	1.391	1.387	1.392	1.380
	b	1.406	1.405	1.405	1.408	1.398
	c	1.408	1.409	1.408	1.412	1.409
	d	1.454	1.447	1.467	1.465	1.441
	e	1.407	1.411	1.406	1.416	1.411
Peryleno	a	1.379	1.384	1.377	1.385	1.370
	b	1.416	1.410	1.418	1.414	1.418
	c	1.386	1.394	1.384	1.395	1.397
	d	1.461	1.452	1.476	1.472	1.471
	e	1.424	1.421	1.428	1.428	1.411
	f	1.412	1.418	1.413	1.424	1.418
	g	1.427	1.424	1.430	1.432	1.425
Tetraceno	a	1.365	1.374	1.362	1.373	1.385
	b	1.438	1.425	1.444	1.434	1.479
	c	1.441	1.431	1.449	1.442	1.439
	d	1.393	1.399	1.391	1.402	1.398
	e	1.416	1.413	1.417	1.419	1.409
	f	1.429	1.434	1.433	1.445	1.475
	g	1.432	1.432	1.437	1.442	1.439
Coroneno	a	1.373	1.378	1.371	1.377	1.373
	b	1.429	1.425	1.434	1.432	1.429
	c	1.408	1.415	1.408	1.420	1.406
	d	1.429	1.426	1.434	1.434	1.434

(\*) según citado en ref.(96)

Tabla V.15 : Parámetros de precisión s y d , para longitudes de unión teóricas.

ecuac:	TPOT		ITPOT	
	<u>(V.33)</u>	<u>(V.34)</u>	<u>(V.33)</u>	<u>(V.34)</u>
$d \times 10^3$	14.113	13.958	14.282	13.606
$s \times 10^3$	16.288	16.531	16.445	14.931

En la Tabla V.16, mostramos un cuadro de distribución de las uniones entre ciertos intervalos de valores de longitud. Nuevamente, se puede notar una coherencia satisfactoria entre los distintos conjuntos de resultados, aun cuando la (V.34) continúe dando, aquí también, mejores resultados que la (V.33). Éste, sin embargo, no es el caso general, dado que por ejemplo para la T.H., la fórmula (V.33) de Coulson presenta un máximo de distribución en el intervalo  $1.410 \text{ \AA}$  á  $1.420 \text{ \AA}$  <sup>(96)</sup>.

Tabla V.16: Distribución de las longitudes de unión

Interval ( $\text{\AA}$ )	TPOT		ITPOT		Experimental
ecuac: .....	(V.33)	(V.34)	(V.33)	(V.34)	
1.330 - 40	-	-	-	-	1
40 - 50	1	1	1	1	-
50 - 60	-	1	-	-	2
60 - 70	5	4	1	1	3
70 - 80	3	7	5	5	5
80 - 90	8	4	6	6	5
90 - 1.400	6	6	8	6	10
1.400 - 1.410	10	10	8	7	6
10 - 20	12	8	16	8	11
20 - 30	8	8	13	14	9
30 - 40	11	8	8	10	7
40 - 50	2	8	1	8	4
50 - 60	1	1	3	-	-
60 - 70	3	1	-	1	3
70 - 80	-	1	1	2	3
80 - 90	1	2	-	1	-
90 - 1.500	-	-	-	-	-
1.500	-	1	-	1	1

Por último, en la Tabla V.17 informamos los valores de las desviaciones de las longitudes de unión. En general, las mayores desviaciones se dan en el caso de las mayores longitudes, mientras que para los valores intermedios y pequeños, el error es menor. Éste es un comportamiento que fue observado ya con anterioridad por Gastmans y col. <sup>(96)</sup>. En la Tabla V.17 puede verificarse nuevamente, que la modificación de la fórmula de Coulson brinda mejores resultados.

Tabla V.17: Desviaciones de las longitudes de unión calculadas.

ecuación: .....		<u>TPOT</u>		<u>ITPOT</u>	
		<u>(V.33)</u>	<u>(V.34)</u>	<u>(V.33)</u>	<u>(V.34)</u>
$s \times 10^3$	$R < 1.400 \text{ \AA}$	15.130	15.996	14.428	13.423
	$1.401 \leq R \leq 1.425$	8.707	9.934	8.196	7.837
	$R < 1.426$	21.684	21.508	21.321	20.551
$d \times 10^3$	$R < 1.400 \text{ \AA}$	14.222	14.111	15.407	15.963
	$1.401 \leq R \leq 1.425$	10.227	12.045	6.773	10.818
	$R < 1.426$	17.864	15.682	20.409	13.500

#### V-4. Conclusión

Sobre la base de que en general se utilizan diferentes métodos S.E. de cálculo para las estructuras electrónicas moleculares, en los que se emplean diversas variantes del método PPP y con el objetivo principal de mantener la sencillez computacional de la T.H., pero teniendo en cuenta simultáneamente y en forma promediada las integrales multicéntricas en la formulación de los elementos de matriz del hamiltoniano electrónico, fue que se introdujo la ITPOT, oportunamente. Esta técnica consiste en un proceso computacional simple, de escaso requerimiento de memoria y tiempo de cómputo, que permite extraer resultados comparables a los arrojados por otros métodos elaborados, superando en algunos casos, deficiencias de otros cálculos más groseros (tipo Hückel, técnica w propiamente dicha, etc.). En el caso de las longitudes de unión, además, se verifica que los valores más confiables se obtienen empleando la fórmula de Coulson modificada, en combinación con la ITPOT, aquí aplicada y probada.

## CAPITULO VI

### TRANSFERIBILIDAD EN LA TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES

#### VI-1. Introducción

Expondremos en este capítulo, una revisión de algunas de las maneras en que se puede utilizar la transferibilidad para la construcción de funciones de onda de sistemas de gran tamaño, donde dichas funciones pretenderán simular los cálculos de tipo a.i.. Uno de los métodos de simulación a que haremos referencia, se basa en la utilización de orbitales híbridos ortogonalizados para el estudio teórico de moléculas. Nosotros haremos cierto hincapié en el mismo, exponiendo algunos resultados propios obtenidos dentro de un contexto modificado de dicho método.

El concepto de transferibilidad aparece en química con frecuencia y es habitualmente invocado bajo el nombre de "sentido químico". Tal es el caso cuando hablamos de una unión X-Y independientemente del sistema en que se sitúe, o cuando nos referimos a un grupo funcional presente en un conjunto de moléculas y al que identificamos por su reactividad, espectro IR, etc., o también cuando nos referimos a la aditividad de energías de unión, de radios de unión covalente y así siguiendo. También en cuántica se recurre al concepto de transferencia, cuando por ejemplo se utilizan funciones atómicas como propuestas iniciales para la construcción de funciones de onda aproximadas.

De acuerdo con lo visto en el capítulo II, al expresar una función de onda para un sistema como

$$\Psi = \hat{A} ( \Psi_1 \alpha(1) \Psi_1 \beta(2) \Psi_2 \alpha(3) \dots \Psi_n \beta(2n) ) \quad (VI.1)$$

donde  $\hat{A}$  = operador antisimetrizador

$\{ \Psi_m \}$  = O.M. mutuamente ortogonales

la idea de transferibilidad no se insinúa abiertamente, si los  $\Psi_m$  son los orbitales moleculares canónicos deslocalizados. Pero si expandimos dichos O.M. en términos de una base de O.A. centrados  $\chi_j$

$$\Psi_m = \sum_j c_{mj} \chi_j \quad (VI.2)$$

y optimizamos  $\Psi$  a través de una ecuación de Roothaan-Hartree-Fock

$$F C = S C \lambda \quad (VI.3)$$

es posible llegar a revelar las características potenciales de la transferibilidad. En la (VI.3), hemos denotado

$S$  = matriz de solapamiento

$\lambda$  = matriz diagonal de autovalores

$F$  = matriz del operador de Hartree-Fock

Varios autores trabajaron en la posibilidad de transferir elementos de la matriz  $F$  para simular la  $F$  de un sistema mayor a partir de la perteneciente a uno menor. Una alternativa es pues, la de someter la función de onda a una transformación unitaria que localice los O.M. en regiones ligantes y ver entonces si pueden ser dichos orbitales localizados (O.L.) los que se transfieran. (No nos referiremos aquí a la transferencia de conjuntos base, como lo propuso Christoffersen<sup>(97)</sup> por ejemplo).

Los métodos de transferencia son muy semejantes a los S.E. en varios aspectos, compitiendo con ellos en economía y precisión. Los mismos pueden interpretarse en verdad, como una técnica especializada para obtener parámetros aproximados, pero aquí excluirémos de nuestra consideración a todos aquellos métodos que no obtengan parámetros de resultados a.i. directamente, o que no busquen reproducir resultados a.i.. El método MINDO queda así excluido, porque busca obtener mejores resultados de "precisión química".

En cambio, habremos de referirnos a las áreas más importantes en las que los métodos de transferencia se han desarrollado, esto es:

- i) transferencia de elementos de matriz  $F_{ij}$
- ii) transferencia de orbitales localizados

## VI-2. Transferibilidad de los elementos de matriz de Fock

La idea de transferir elementos de matriz de un hamiltoniano efectivo, se remonta a la época de la teoría  $\pi$ -electrónica. La teoría de Hückel, como vimos en el capítulo IV, emplea la transferencia de



los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  (que dependen solamente de la presencia de un dado orbital en la molécula) entre moléculas que contengan dicho orbital y esto lo hace sin tener en cuenta el tamaño de las estructuras involucradas.

Dentro de la teoría  $\pi$ -electrónica, Orloff y Fitts<sup>(98)</sup> demostraron que para sistemas heteroatómicos, era posible obtener parámetros de Hückel más precisos, transfiriendo elementos diagonales y no diagonales extraídos de los cálculos SCF-PFP (secc.IV.2). Leroy y Jaspers<sup>(99)</sup> emplearon una técnica semejante para hidrocarburos alternantes y hallaron elementos transferibles para átomos y uniones situados en regiones similares. Nanda y Narasimham<sup>(100)</sup> extendieron posteriormente dicha idea a los orbitales d.

La aproximación de Orloff-Fitts, aplicada sólo a electrones  $\pi$ , sirvió como punto de partida para la extensión de los cálculos a todos los electrones, con el objeto de aplicar directamente la idea de transferencia a la solución de la ecuación de autovalores de Roothaan.

Surgieron así (refs. luego, en las respectivas secciones):

- a# La Non-Empirical Molecular Orbital (NEMO), introducida por Newton y col. Los  $F_{ii}$  se obtienen por transferencia de cálculos a.i. para compuestos más pequeños y los  $F_{ij}$  se estiman semiempíricamente.
- b# La Simulated Ab Initio Molecular Orbital (SAMO), propuesta por Eilers y Whitman. Todos los  $F_{ij}$  ( $i \neq j$ ) se transfieren de cálculos a.i. efectuados para moléculas menores.
- c# La propuesta por Deplus y col., donde los  $F_{ij}$ - parámetros son un promedio extraído a partir de un conjunto de patrones pequeños.
- d# El esquema anterior, reparametrizado por Castro y Fernández.
- e# El trabajo de Degand y col., quienes combinaron la noción de transferencia de los  $F_{ij}$  con la de transferencia de O.L.

#### VI-2.a La técnica NEMO

La NEMO I<sup>(101-104)</sup> consistió en el primer esquema de cálculo que no usaba parámetros experimentales y se propuso como una alternativa no-empírica al entonces popular método de Hückel<sup>(105,106)</sup>

En este esquema las energías y los orbitales moleculares se obtienen por solución única y no iterativa del problema de autovalores

$$F C = S C A$$

(VI.4)

cuya 'diferencia' con la (VI.3) consiste en lo siguiente:

i)  $S$  se evalúa en forma exacta

ii) los  $F_{ii} = \alpha_i$  se transfieren de cálculos a.i. efectuados para compuestos menores, cuyos átomos deben tener vecindades locales similares a las de los átomos de los compuestos a calcular.

iii) los  $F_{ij}$  promediados sobre O.M. no ortogonales, se estiman usando parámetros extraídos del cálculo de los mismos modelos, a través de las ecuaciones

$$F_{ij} = T_{ij} + U_{ij} \quad (VI.5)$$

$$U_{ij} = K_{ij} S_{ij} (U_{ii} + U_{jj}) / 2 \quad (VI.6)$$

siendo

(1)  $T_{ij}$ , la componente cinética evaluada exactamente

(2)  $U_{ij}$ , la componente potencial obtenida usando la (VI.6), que es una ecuación de Mulliken<sup>(107)</sup> modificada<sup>(108)</sup>. Los elementos  $U_{ii}$  y  $U_{jj}$  de la matriz de energía potencial, se obtienen de la (VI.5) usando los  $F_{ii}$  transferidos y los  $T_{ii}$  calculados. Además, sabiendo que las aproximaciones de tipo Mulliken son pobres para la energía cinética<sup>(101,102,107)</sup> se supone que aplicando la (VI.6) sólo a la energía potencial, se obtendrán mejores  $F_{ij}$ .

(3)  $K_{ij}$  es un parámetro ajustable: sus valores se eligen tales que reproduzcan los obtenidos por los cálculos a.i. para los compuestos modelos. La expresión empleada es

$$K_{ab} = \left( \sum_{ij} K_{ij} |U_{ij}| \right) / \sum_{ij} |U_{ij}| \quad (VI.7)$$

Los subíndices  $a$  y  $b$  se refieren a distintos orbitales interactuantes (por ejemplo,  $K_{1s2s}$ ,  $K_{1s2p}$ ,  $K_{2p2p}$ , etc.) y el uso de esta expresión asegura que los  $K$  para términos potenciales mayores pesen más en el promedio. Los valores de  $K$  así obtenidos, han demostrado reproducir adecuadamente los valores SCF del compuesto modelo o "patrón" en el cual se basan<sup>(101)</sup>.

iv) los elementos  $F_{ij}$  promediados sobre O.M. ortogonales se anularían, en principio, si se usara la técnica de Wolfsberg-Helmholz<sup>(108)</sup>.

Esto es incorrecto porque muchos de ellos tienen valores no nulos. En vista de esta dificultad, Newton y col.<sup>(101,102)</sup> introdujeron una fórmula de segundo orden para estimar los que, según estos autores, son los elementos no nulos más significativos. Por ejemplo, aquellos elementos que involucran orbitales 2s y 2p localizados en el mismo centro atómico, se expresarían como

$$F_{2s2p} = K_{2s2p} \sum S_{2s,r} S_{2s,p} \alpha_r \quad (VI.8)$$

donde la suma se extiende sobre todos los orbitales.

La inclusión de estos elementos no diagonales promediados sobre orbitales ortogonales, influye marcadamente sobre la distribución de cargas resultante<sup>(101,102)</sup>.

Otro punto a considerar aquí, es la invariancia rotacional de la función de onda NEMO, que se consigue usando los  $\alpha$  y los  $K_{ij}$  promediados sobre los orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$ . Para sistemas planares este requerimiento puede ignorarse y retenerse en cambio la anisotropía, tratando las funciones base  $\sigma$  y  $\pi$  en forma separada.

Por otra parte, la energía de unión (A) y la energía total ( $E_T$ ) no se pueden evaluar con precisión dentro del esquema NEMO, pero pueden aproximarse a través de las fórmulas propuestas por Boer y col.<sup>(109)</sup>

$$A = ( \sum \epsilon_i^m - \sum \epsilon_i^a ) / 2 \quad (VI.9)$$

$$E_T = ( \sum \epsilon_i^m + \sum E_i^a ) / 2 \quad (VI.10)$$

donde  $\epsilon_i$  y  $E_i$  son los autovalores molecular (m) y atómico (a) y las energías del core, respectivamente.

¿Cuáles son los errores que pueden provocar las cuatro aproximaciones usadas en el esquema NEMO? Veamos:

a) La transferencia de los  $\alpha$  de compuestos patrones menores, pueden producir errores debido a que

i) para asegurar la invariancia rotacional de la función NEMO, se promedian los  $\alpha$  de los orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$ , a pesar de que sean sustancialmente distintos<sup>(101,102)</sup>

ii) los  $\alpha$  no se ajustan para tomar en cuenta las diferencias entre las vecindades de los compuestos patrones y de la molécula objeto. Las funciones NEMO no son autoconsistentes en el sentido habitual y todo esto puede conducir a una transferencia de carga exagerada.

iii) las vecindades del orbital en el modelo y en la molécula objeto pueden no ser lo suficientemente semejantes. En la medida en que lo sean y justifiquen por ende la transferencia, se supone que los  $\alpha$  y las funciones resultantes, simulan los verdaderos valores SCF de manera más precisa que otros métodos S.E. (especialmente aquéllos que no incluyen explícitamente las repulsiones interelectrónicas). Además, según cálculos efectuados dentro de la metodología SCF para estructuras de capa cerrada, Newton y col.<sup>(101,102)</sup> hallaron que los orbitales desocupados presentan valores positivos. Los métodos S.E., en cambio, suelen dar alguno que otro valor negativo para capas desocupadas. Pese a todo, los potenciales de ionización que la NEMO predice, suelen ser bajos, aumentando el error con la complejidad molecular.

b) El uso de la técnica de Wolfsberg-Helmholz para obtener los componentes de la energía potencial de los  $F_{ij}$  entre orbitales no ortogonales, puede provocar los siguientes errores:

i) los debidos a la aproximación misma y cuyos inconvenientes fueron revisados por Nicholson<sup>(110)</sup>.

ii) la aproximación implica la transferencia de componentes diagonales de la energía potencial y nuevamente no se efectúan ajustes algunos referidos a diferencias de vecindad.

c) El desprecio de los  $F_{ij}$  entre pares de orbitales ortogonales y el uso de una fórmula de segundo orden para estimar sólo aquéllos que involucren orbitales ortogonales 2s y 2p, situados en el mismo centro atómico.

d) La aproximación de la energía total y la energía de unión puede originar errores que abarquen todo el método y que no se deban enteramente a la transferencia. Junto con la falta de una autoconsistencia real, dicha aproximación convierte la aplicación de la NEMO a proble-

mas de tipo geométrico o conformacional, en algo bastante dudoso<sup>(101, 102)</sup>.

Varios autores discutieron tanto la lógica fundamental como los alcances predictivos de la NEMO<sup>(111,112)</sup>. En definitiva, la extensión de su aplicación depende del número disponible de cálculos a.i. de mo léculas pequeñas, en las que los átomos presenten vecindades lo más semejantes posible a las de las moléculas a calcular. La parametrización original se realizó a partir de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{BH}_3$  y  $\text{B}_2\text{H}_6$ . Los resultados obtenidos a partir de tales parámetros para las energías orbitales, energías de unión, energías de ionización y distribución de cargas de un número muy considerable de hidrocarburos, fueron aceptables<sup>(101,102)</sup>. Con el aumento posterior del número de cálculos exactos de moléculas pequeñas, se pudo discriminar mejor los parámetros con relación a su sensibilidad a las vecindades y el método pudo entonces mejorarse significativamente.

No siendo éste el método que más nos interesa aquí, no queremos extendernos demasiado en su discusión, pero digamos que algunos de los resultados más importantes de su aplicación, pueden evaluarse en las referencias correspondientes<sup>(113-124)</sup>. Los cálculos llevados a cabo, se refieren principalmente a moléculas, radicales, iones, heterociclos, formamida, tio- y selenoformamida, urea, ácido carbónico,  $\text{NiF}_6^{4-}$ , boranos y carboranos. También se han compilado parámetros para Ga, Ge, As y Se<sup>(125)</sup>, Si, S, Sc y Ti<sup>(126)</sup>, Cl<sup>(127)</sup> y P<sup>(128)</sup>.

Debemos referirnos, aunque sea brevemente, a las NEMO II y III que se propusieron posteriormente.

Sumados a las deficiencias de la aproximación de Mulliken<sup>(110)</sup>, se sabe que el esquema NEMO básico adolece de dos inconvenientes fundamentales:

1) Ya dijimos que, en moléculas tridimensionales, los  $\alpha$  para  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$  se promedian con el objeto de asegurar la invariancia rotacional de las funciones. Es evidente que el método mejora si, a la vez que se conserva dicha invariancia, se permite que los  $\alpha$  desarrollen anisotropías apropiadas a la simetría molecular.

2) A pesar de que los  $\alpha$  sean transferibles, no puede esperarse que constituyan valores óptimos para el nuevo sistema: haría falta per-

mitirles ajustarse a la nueva, aunque semejante, vecindad.

Con la introducción de la NEMO II<sup>(129)</sup>, se buscó aliviar las dificultades anteriores y unificar la forma de evaluar todos los  $F_{ij}$ . Tanto los elementos diagonales como los no diagonales de la energía potencial, fueran éstos entre orbitales solapados o no, se calculan a través de la expresión

$$U_{pq} = C_{pq} \sum_r S_{pr} (\alpha_r^{av} - T_{rr}) S_{rp} \quad (VI.11)$$

donde la suma es sobre el conjunto base y los  $C_{pq}$  son característicos del tipo de interacción orbital. Esta ecuación es más general que la (VI.6) y todos los  $F_{ij}$  se obtienen como suma de las integrales  $U$  y energía cinética exactamente calculadas. Es así que ahora, a pesar de que se empleen valores de  $\alpha$  isotrópicos, los  $F_{ii}$  pueden desarrollar libremente anisotropías de acuerdo con la vecindad que los rodee en la molécula mayor. A los efectos de adquirir invariancia rotacional, los valores de los  $\alpha$  y de los  $C_{pq}$  se evalúan promediando sobre todos los orbitales de la misma subcapa atómica (p ó d, por ejemplo). Si bien las anisotropías introducidas con este método, aunque sean algo exageradas, se producen en la dirección correcta, la separación de cargas es aún más exagerada que en la NEMO I<sup>(129)</sup>.

Más tarde se introdujo una nueva versión de este método, la NEMO III<sup>(130)</sup>, donde se intenta simular cálculos a.i. para metales de transición y para iones complejos. Esto requiere un sistema que trate átomos muy cargados, moléculas cargadas y estructuras de capa abierta, lo cual se logró mezclando ideas del método INDO<sup>(131)</sup> y del NEMO tradicional, en un esquema iterativo. El método es capaz de reproducir semicuantitativamente las energías relativas de orbitales de diferentes ligandos y metales, y de dar las anisotropías metálicas correctas. Dentro de los límites impuestos por una base mínima, se espera que reproduzca la distribución de cargas y las tendencias de la energía en los compuestos de metales de transición.

## VI-2.b la técnica SAMO

Seguidamente habremos de referirnos a las bases del método Simulated Ab Initio Molecular Orbitals (SAMO), cuando se lo aplica a capas cerradas.

i) La técnica SAMO pretende construir funciones de precisión cuasi a.i. para moléculas de mayor tamaño. Eilers y Whitman<sup>(132)</sup> observaron que los elementos de matriz del operador de Hartree-Fock en el tratamiento SCF-MO-CLOA, presentan valores muy similares para pares de bases semejantes en moléculas parecidas. Así por ejemplo, los  $F_{ij}$  de interacciones semejantes en el propano y en el butano son intercambiables. Esta transferencia es útil sólo cuando se emplea un conjunto de orbitales atómicos hibridizados, puesto que los híbridos se determinan con referencia a un marco interno de la molécula, en tanto que las funciones s y p no hibridizadas se definen referidas a un sistema externo y arbitrario de coordenadas.

En esta técnica se generan también las energías y los orbitales moleculares para estructuras mayores, a través de una única solución de la ecuación VI.3 y todos los  $F_{ij}$  ( $i \geq j$ ) se transfieren desde los cálculos a.i. de moléculas patrones. Los valores correspondientes a interacciones entre orbitales distantes, son por lo general pequeños y se suponen nulos al momento de sintetizar la  $F$  de la molécula objeto. La  $E_T$  viene dada por

$$E_T = \sum_{\text{ocup}} ( \epsilon_i^0 + \lambda_i ) + V_{NN} \quad (\text{VI.12})$$

siendo

$\epsilon_i^0$  el valor medio del operador unielectrónico

$\lambda_i$  el autovalor del operador de Hartree-Fock

$V_{NN}$  la energía de repulsión nuclear

Vemos entonces que, usando la SAMO, se puede evaluar la energía total sin invertir tiempo en el cálculo de las integrales de repulsión bi-electrónicas.

ii) ¿Cómo elegir las moléculas patrones?

Supongamos que la molécula objeto es lineal del tipo R - X ,

donde R es una cadena hidrocarbonada y X es un grupo terminal ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ , etc.). Calcular esta molécula con métodos a.i. resulta prohibitivo. En cambio, en el cálculo SAMO se puede proceder de acuerdo con el siguiente esquema:

1) Se usan moléculas patrones  $\text{R}' - \text{X}'$ , donde  $\text{R}'$  es pequeño pero suficientemente grande como para incluir todos aquellos  $F_{ij}$  que involucren orbitales cercanos al grupo X o del grupo mismo.

2) Los otros  $F_{ij}$  que involucren orbitales de la cadena hidrocarbonada, se extraen de un patrón  $\text{R}''$ . Este será menor que R pero de tamaño tal, que incluya todos los  $F_{ij}$  concernientes a los orbitales de esa parte de la cadena.

3) Se desprecian los  $F_{ij}$  que se refieren a orbitales del grupo terminal X y algún otro orbital lejano de la cadena (no incluido en  $\text{R}' - \text{X}'$ ).

En la Fig.VI.1 se ilustra cómo se simularía la función de onda de esta molécula  $\text{R}-\text{X}$ , con datos provenientes de  $\text{R}'-\text{X}$  y  $\text{R}''$ .

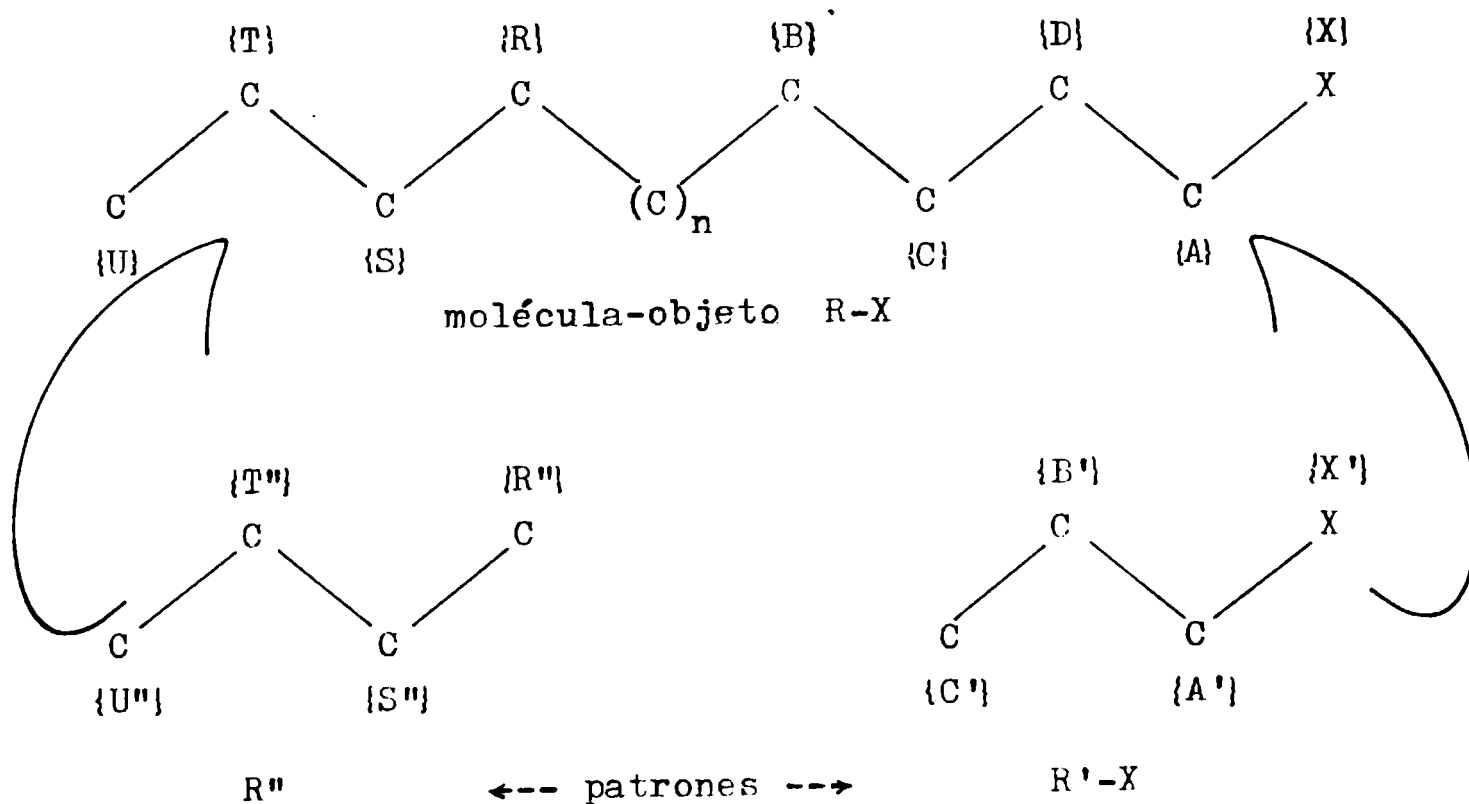


Fig. VI.1



Mediante el símbolo  $\{....\}$  , denotamos a todos los orbitales a asociados a un grupo presente en la molécula ( por ejemplo,  $-CH_3$  ,  $-NH_2$  , etc.), incluyendo los H. Así tendremos que, por ejemplo,

$$\{A\} = \{1s_C, 4sp_C^3, 21s_H\}$$

Consistentes con lo anterior, al conjunto de elementos de matriz  $F_{ij} = \langle x_i | \hat{F} | x_j \rangle$  con  $x_i$  y  $x_j$  pertenecientes a nuestro conjunto  $\{A\}$ , lo denotaremos  $\{A, A\}$ . Si  $x_i$  y  $x_j$  pertenecen respectivamente a  $\{A\}$  y  $\{B\}$ , el conjunto de  $F_{ij}$  correspondiente será denotado  $\{A, B\}$ . Establecido esto, la cuestión ahora es encontrar la manera más económica para obtener las interacciones

$$\begin{array}{ccccccc} \{X, X\} & , & \{X, A\} & , & \dots\dots\dots & , & \{X, U\} \\ \{A, A\} & , & \{A, B\} & , & \dots\dots\dots & , & \{A, U\} \\ \{B, B\} & , & \{B, C\} & , & \dots\dots\dots & , & \{B, U\} \\ \dots\dots\dots & & & & & & \\ \dots\dots\dots & & & & & & \\ \{U, U\} & & & & & & \end{array}$$

Resulta obvio, al nivel en que nos movemos, que no toda unión C-H de una molécula es equivalente a las demás; tal unión en un  $-\text{CH}_2-$  tendrá una vecindad diferente a la de su homóloga en un  $-\text{CH}_3$ . Luego, para la primera, los  $F_{ij}$  se tomarán de patrones que contengan estas uniones apropiadamente y para la segunda, de otros patrones que contegan un  $-\text{CH}_3$  adecuado.

Debemos establecer una situación de compromiso entre obtener todos los  $F_{ij}$  que nos interesan y efectuar cálculos a.i. económicos. Si eligiéramos patrones demasiado grandes, traicionaríamos el propósito de la SAMO: los cálculos resultarían demasiado onerosos y los gastos se habrían esfumado en conseguir valores que, de ser significativos ( $> \approx 10^{-3}$  u.a.), habrían podido obtenerse a través de patrones mucho más pequeños.

Las investigaciones indican que moléculas de 4 ó 5 centros pesados (C, N, O, etc.), tienen generalmente un tamaño adecuado para simular la función de moléculas más grandes. En la Tabla VI.1 mostramos

una selección de moléculas objetivos y sus patrones apropiados.

Tabla VI.1: Ejemplos de moléculas patrones en el método SAMO<sup>(b)</sup>

Molécula objeto	Molécula/s patron/es asociada/s
R ( HC <sup>(a)</sup> lineal saturado)	R' (HC lineal saturado)
R ( anillo saturado)	R' (HC lineal saturado)
A ( anillo aromático)	R' (HC insaturado)
R - X	R'' + CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> X
X ( grupo polar, radical o iónico)	X (grupo polar, radical o iónico)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}' - \text{C} - \text{R}'' \end{array}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} - \text{CH}_3 + \text{R}'''$
$\begin{array}{c} \text{X} \\   \\ \text{R}' - \text{CH} - \text{R}'' \end{array}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{X} \\   \\ \text{CH} \end{array} - \text{CH}_3 + \text{R}'''$
R' - O - R''	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> - O - CH <sub>3</sub> + R'''
$\begin{array}{c} \text{X} \\   \\ \text{R}' - \text{C} - \text{R}'' \\   \\ \text{R}'' \end{array}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{X} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array} - \text{CH}_3 + \text{R}'''$

(a)<sub>HC</sub> = hidrocarburo

(b) cuadro tomado de la ref.(133)

De acuerdo con el ejemplo dado en la Fig.VI.1, la transferencia se efectuaría de acuerdo con el siguiente esquema:

<u>R-X</u>		
{X,X}	{X',X'}	} pertenecientes a R'-X'
{X,A}	{X',A'}	
{X,B}	.	
{X,C}	.	
{A,B}	.	
{A,C}	.	
{B,C}	{B',C'}	
{U,T}	{U',T'}	} pertenecientes a R''
...	....	
{U,R}	....	
...	....	
{T,S}	{T',S'}	

Para el resto de los elementos separados por distancias mayores al tamaño de los patrones apropiados, los valores se toman nulos.

Si dividimos los  $F_{ij}$  que aparecen en una molécula objeto en dos grupos, es decir aquellos elementos que se pueden y los que no se pueden obtener de las moléculas patrones asociadas, y teniendo en cuenta que la SAMO se basa en dos aproximaciones, esto es, que se transfieren los obtenibles y se anulan los no obtenibles, cabe preguntarse cuál es la precisión de los resultados que la SAMO arroja. Se compararon cálculos a.i.  $\leftrightarrow$  SAMO para algunas moléculas y en la Tabla VI.2 se presentan los valores de la desviación de la raíz cuadrática media entre ambos tipos de resultados.<sup>(132)</sup>

Nota: La transferencia real de los  $F_{ij}$  implica manipular un gran número de ellos. Para evitar errores y acelerar el proceso, existen programas que facilitan esta tarea (por ejemplo, SAMOL<sup>(134)</sup>).

iii) ¿Qué pasa con la geometría y los conjuntos bases?

La geometría de la molécula patrón debe reflejar la de la molécula objeto, pues de lo contrario no pueden esperarse resultados preci-

Tabla VI.2: Método SAMO - Precisión de los  $F_{ij}$

Molécula	desviación de la r.c.m. <sup>(a)</sup> entre $F_{ij}$ (a.i.) y $F_{ij}$ (SAMO)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	0.0011
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	0.0010
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$	0.0010
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	0.0021
Bu a partir de Pr <sup>(b)</sup>	0.0011

(a) raíz cuadrática media

(b) Bu = butano ; Pr= propano

sos. Suelen elegirse geometrías ideales para ambas moléculas (por ejemplo, todas las uniones C-C iguales a  $1.54 \text{ \AA}$ , las C-H a  $1.10 \text{ \AA}$ , los ángulos se toman iguales a  $109^\circ 28'$  ó  $120^\circ$ , acorde con el tipo de unión considerado, etc.). Esto permite también que una molécula patrón refleje diversas posiciones en la estructura objeto (por ejemplo, el butadieno como patrón de hidrocarburos benzoicos de geometría hexagonal regular).

Asimismo, una vez elegida una base, se la usará para todos los cálculos a.i. de los patrones y para la evaluación de la matriz de solapamiento y de la matriz unielectrónica correspondientes a la molécula objeto; de lo contrario, los  $F_{ij}$  no son transferibles<sup>(135)</sup>.

Los  $F_{ij}$  entre orbitales híbridos no ortogonales presentan un valor significativo, aún cuando se hallen sobre átomos separados por 3 ó 4 centros pesados. Cabe preguntarse si existe algún conjunto base que disminuya el valor de los términos de largo alcance, pero que a la vez permita la transferencia de términos de corto alcance. Podría suponerse que una base de este tipo surgiría de los orbitales simétricos ortogonalizados de Löwdin<sup>(10)</sup>: los términos  $F_{ij}$  que involucraran orbitales híbridos distantes, habrían de ser pequeños siempre que dichos orbitales hubiesen sido simétricamente ortogonalizados. Habremos de referirnos a este tema próximamente.

Los orbitales ortogonalizados de Löwdin  $\chi'$  (base OAO), se forman a partir de orbitales no ortogonalizados  $\chi$  (base OA) mediante una transformación del tipo

$$\chi' = \chi T \quad (\text{VI.13})$$

donde 
$$T = S^{-1/2} \quad (\text{VI.14})$$

siendo  $S$  la matriz de solapamiento, cuyos elementos son

$$S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle \quad (\text{VI.15})$$

La  $F'$  en la nueva base se relaciona con la  $F$  en la antigua base a través de la transformación

$$F' = T^+ F T \quad (\text{VI.16})$$

La transferibilidad de los  $F'_{ij}$  fue estudiada<sup>(135)</sup> para el caso del butanol, butilamina, pentanal y ácido butanoico. Los resultados del análisis se muestran en la Tabla VI.3, en la que se puede observar que la transferibilidad tiene efectivamente lugar cuando se usa una base OAO, pero con errores levemente mayores que los obtenidos al usar una base OA.

Tabla VI.3: Desviación de la r.c.m. de los  $F_{ij}$

Molécula	base OA	base OAO
butanol	0.0011	0.0014
butilamina	0.0010	0.0013
pentanal	0.0010	0.0013
ác. butanoico	0.0024	0.0025

r.c.m. = raíz cuadrática media

Esta menor transferibilidad al usar OAO se debe a que a pesar de que muchos elementos no diagonales sean menores en dicha base que en la OA, los elementos de largo alcance que no tienen una contraparte

en las moléculas patrones resultan sorprendentemente mayores. Esto puede atribuirse al hecho de que los  $F'_{ij}$  para estos orbitales provenientes de la parte externa negativa de los OAO, incorporan términos  $F_{pq}$  donde  $x_p$  y  $x_q$  son OA entre los  $x_i$  y  $x_j$ , resultados de lo cual aparecen como más importantes que los términos  $F_{ij}$  en  $F'_{ij}$  aún cuando  $x_i$  y  $x_j$  sean los términos dominantes en las expansiones de  $x_i$  y  $x_j$  respectivamente. En resumen, los términos que despreciamos son mayores en la base OAO que en la OA.

La técnica SAMO en la base OAO, finalmente, se puede desarrollar de acuerdo con lo siguiente:

- 1) Se transfieren elementos  $F'_{ij}$  para la molécula objeto desde la  $F'$  de la molécula patrón, de manera exactamente análoga a la usada para la técnica SAMO en la base OA.

- 2) Se resuelve

$$F' C' = C' \lambda \quad (VI.17)$$

a fin de obtener las energías orbitales y los autovectores en la base OAO.

- 3) Por conveniencia, se transforman los autovectores a la base OA, de acuerdo con

$$C = T C' \quad (VI.18)$$

- 4) Se usa  $C$  para dar términos de densidad de población, momentos dipolares, etc., como en la técnica SAMO en la base AO.

En forma independiente, Deplus y col.<sup>(136)</sup> observaron también la transferibilidad de los  $F_{ij}$  entre los elementos de una base ortogonal. La propuesta de este grupo responde a los lineamientos generales de la técnica anterior, pero se distingue en que para obtener un parámetro simple para un  $F_{ij}$  dado en una vecindad determinada, ellos toman el promedio de una serie de valores de dicho elemento en un rango de pequeñas moléculas y efectúan algunas simplificaciones adicionales. Este procedimiento da como resultado un método algo más sencillo de aplicar que la SAMO propiamente dicha, pero el precio a pagar por esta ventaja consiste en la precisión algo menor de los resultados. En las secciones subsiguientes, analizaremos esta propuesta con más detalle.

## VI-2.c El método de Deplus et al.

Describiremos aquí con algún detalle, la metodología originalmente propuesta por Deplus-Leroy-Peeters<sup>(136)</sup>. Estos autores consideraron la transferencia de los  $F_{ij}$  calculados tomando distintas bases, pudiendo así establecer algunas tendencias de los resultados. Utilizaron una base de orbitales híbridos ortogonalizados (que aquí denotaremos  $\bar{x}$ ) definidos en términos de O.A. ( $x$ ), a través de la relación

$$\bar{x} = x S_h W T \quad (VI.19)$$

donde

- $S_h$  ortogonaliza el orbital 1s de cada C, respecto al 2s del mismo átomo y a los orbitales 1s de los hidrógenos asociados a este mismo C.
- $W$  forma los híbridos  $sp^3$  convencionales, teniendo en cuenta los ángulos de unión experimentales.
- $T$  ortogonaliza todos los orbitales mediante el procedimiento de Löwdin.

Consecuente con lo anterior, la ecuación de Roothaan se expresará como

$$\bar{F} \bar{C} = \bar{C} \quad (VI.20)$$

siendo  $\bar{C}^+ \bar{C} = 1$

y la energía total se podrá escribir de acuerdo con

$$E_T = \text{tr } \bar{D} ( \bar{F}^N + \bar{F} ) + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (VI.21)$$

en la que  $\bar{D}$  es la matriz densidad definida en términos de los orbitales híbridos ortogonalizados (OHO).

En la práctica, los  $F_{ij}$  en la base OHO se calculan mediante la relación

$$\bar{F} = T^+ W^+ S_h^+ F S_h W T \quad (VI.22)$$

la matriz  $F$  original provino de cálculos a.i. efectuados aplicando el programa IBMOL<sup>(137)</sup> y una base 7s3p contraída<sup>(138)</sup>.

En la Fig.VI.2 se muestran, por ejemplo, los orbitales usados para el propano<sup>(136)</sup>.

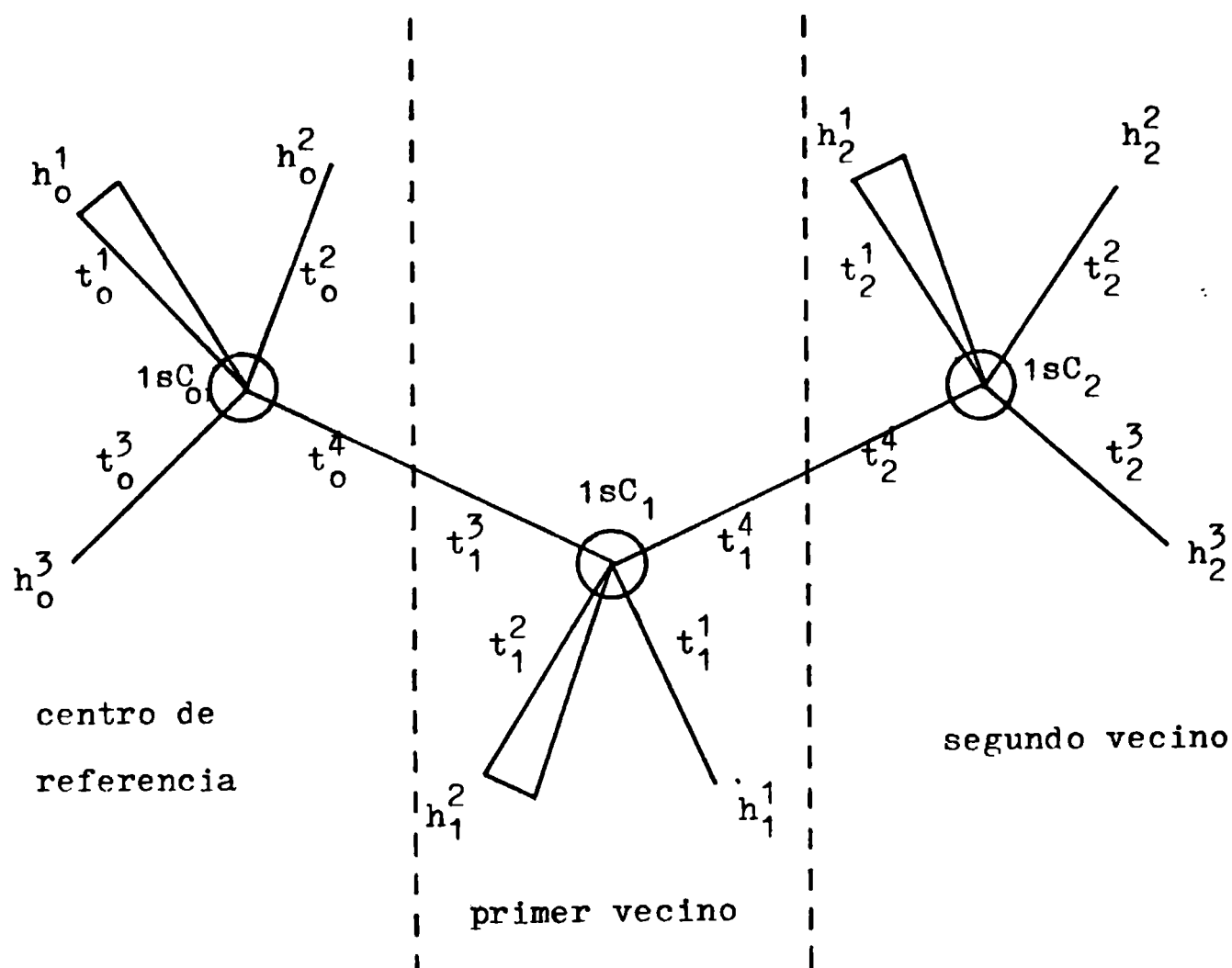


Fig. VI.2

Los autores compararon los  $\bar{F}_{ij}$  del metano, obtenidos en diferentes bases, a saber: orbitales atómicos (OA), orbitales ortogonalizados por  $S_h$ , orbitales híbridos (V), orbitales híbridos ortogonalizados por  $S_h$  ( $S_hV$ ), orbitales híbridos ortogonalizados por el método de Löwdin (VT) y finalmente, orbitales definidos por la ec.(VI.19) ( $S_hVT$ ). Observaron que la ortogonalización sistemáticamente disminuye los  $\bar{F}_{ij}$ , especialmente en el caso ( $S_hVT$ ), donde se da lugar a una doble ortogonalización. Notaron además que los  $\bar{F}_{ij}$  ( $i \neq j$ ) se pueden expresar en función del ángulo diedro ( $\theta$ ) que definen los cuatro átomos sucesivos HCCH (ver Fig.VI.2). Por ejemplo,

$$t_0^i t_0^j = 0.0011 + 0.0846 \cos \theta \quad \begin{matrix} i = 1, 2, 3 \\ j = 1, 2, 4 \end{matrix}$$



Por otra parte, compararon los valores de los  $\bar{F}_{ij}$  equivalentes para el etano, propano y butano (Tabla VI.4), confirmando la buena transferibilidad de dichos valores y la directa disminución de los mismos, a medida que los orbitales involucrados en los  $\bar{F}_{ij}$  se hallen situados sobre centros separados por distancias crecientes.

Tabla VI.4:  $\bar{F}_{ij}$  equivalentes en varios alcanos (u.a.)<sup>(a)</sup>

$\bar{F}_{ij}$ (b)	Etano	Propano	Butano
$h_o^1 h_o^2$	-0.0722	-0.0736	-0.0723
$h_o^1 h_1^2$	-0.0156	-0.0168	-0.0169
$h_o^1 h_2^2$	---	-0.0019	-0.0024
$h_o^1 h_3^2$	---	---	-0.0000
$1sC_o h_o$	+0.0112	+0.0117	+0.0110
$1sC_o h_1$	-0.0517	-0.0553	-0.0528
$1sC_o h_2$	---	-0.0070	-0.0077
$1sC_o h_3$	---	---	-0.0001
$t_o^1 t_o^1$	-0.1487	-0.1494	-0.1471
$t_o^1 t_o^2$	-0.0196	-0.0204	-0.0213
$t_o^1 t_1^1$	+0.0856	+0.0896	+0.0834
$t_o^1 t_2^1$	---	-0.0071	-0.0056
$t_o^1 t_3^1$	---	---	-0.0003

(a) tabla tomada de ref.(136)

(b) la denominación de los  $\bar{F}_{ij}$  se corresponde con la de la Fig. VI.2

De lo anterior vemos que, calculando los valores medios de los  $\bar{F}_{ij}$  entre OHO de un conjunto de moléculas pequeñas, éstos pueden utilizarse a modo de parámetros para la construcción de la  $\bar{F}$  de un alcano o de un cicloalcano no tensionado, incluyendo todos los electro

nes. La matriz sintética satisface en general la ec.(VI.20), de modo que una diagonalización nos dará directamente los coeficientes SCF-OM-CLOH y las energías orbitales. La energía total se obtiene de la ec.(VI.21). En general, las interacciones menores que  $7 \cdot 10^{-3}$  u.a. y las de un centro dado con sus terceros vecinos, no se tienen en cuenta.

Los parámetros empleados por Deplus y col. aparecen en las Tablas VI.5 y VI.6/col.2, siendo la notación empleada para designar los  $\bar{F}_{ij}$  coherente con la de la Fig.VI.2 .

Tabla VI.5: Parámetros para la construcción de  $\bar{F}$  (u.a.)<sup>(a)</sup>

Elementos diagonales <sup>(b)</sup>		Elementos de un mismo centro	
$h_o^i h_o^i$	$(i=1,2,3) - 0.0390$	$1sC_o h_o^i$	$(i=1,2,3) +0.0314$
$1sC 1sC$	$(CH_4) -11.3737$	$1sC_o t_o^4$	$+0.1092$
$1sC 1sC$	$(prim.) -11.3544$	$h_o^1 h_o^i$	$(i=2,3) -0.0698$
$1sC 1sC$	$(sec.) -11.3457$	$h_o^i t_o^i$	$(i=1,2,3) -0.5822$
$1sC 1sC$	$(ter.) -11.3407$	$h_o^1 t_o^i$	$(i=2,3,4) -0.0587$
$t_o^4 t_o^4$	$- 0.1441$	$t_o^1 t_o^i$	$(i=2,3,4) -0.0204$
$t_o^i t_o^i$	$(i=1,2,3) - 0.1665$		

(a) datos tomados de ref.(136)

(b) la denominación de los  $\bar{F}_{ij}$  se corresponde con la de la Fig.VI.2

A modo de ilustración, en la Tabla VI.7 mostramos los resultados obtenidos por los autores en el cálculo de dos nuevas estructuras (no empleadas en la parametrización), esto es, el neopentano y el ciclohexano, luego de proceder de acuerdo con su esquema propuesto. Los correspondientes resultados a.i. también se incluyen para comparar.

Como veremos en la sección siguiente, este método así presentado, no resulta adecuado para cálculos relacionados con la reactividad química. Para sortear este inconveniente, Castro y Fernández procedieron a su reparametrización.

Tabla VI.6: Parámetros para la construcción de  $\bar{F}$  (u.a.)

$F_{ij}$ entre un centro y sus primeros vecinos	Deplus & al. (a)			Castro & al. (b)		
	i	j	$\bar{F}_{ij}$	i	j	$\bar{F}_{ij}$
$1sC_o h_1^i$	1,2,3	---	-0.0486	1,2,3	---	-0.0486
$1sC_o t_1^3$	---	---	-0.4769	---	---	-0.4769
$1sC_o t_1^i$	1,2,4	---	+0.0371	1,2,4	---	+0.0371
$h_o^i h_1^j$	1	1	-0.0230	(1,2,3)	(1,2,3)	-0.0192
	2	2	"			
	3	3	-0.0153			
$h_o^i t_1^3$	1,2,3	---	-0.0693	1,2,3	---	-0.0693
$t_o^4 t_1^3$	---	---	-0.6305	---	---	-0.6305
$t_o^4 t_1^i$	1,2,4	---	-0.0463	1,2,4	---	-0.0463
$t_o^i t_1^j$	1	1	+0.0891	(1,2,3)	(1,2,3)	+0.0700
	2	2	"			
	1	2	-0.0353			
				(continúa)		

Tabla VI.6: continuación

$F_{ij}$ entre un centro y sus segundos vecinos	Deplus & al. (a)			Castro & al. (b)		
	i	j	$\bar{F}_{ij}$	i	j	$\bar{F}_{ij}$
$1sC_0^4 t_2^4$	---	---	-0.0311	---	---	-0.0311
$t_0^4 t_2^4$	---	---	-0.0885	---	---	-0.0885
$t_0^4 t_2^i$	1,2	---	+0.0093	---	---	0.0
$t_0^4 t_2^i$	1	---	-0.0118	(1,2,3)	---	-0.0155
$t_0^4 h_2$	2	---	"			
	3	---	-0.0229			
$t_0^3 t_2^3$	---	---	-0.0368	---	---	0.0
$t_0^3 h_2^3$	---	---	+0.0114	---	---	0.0
$h_0^1 h_2^j$	1	1	-0.0256	---	---	0.0
	2	2	"			
	3	3	-0.0075			

(a) datos tomados de ref.(136) y comunicación del autor (Leroy)

(b) datos tomados de ref.(139)

**Tabla VI.7: Energías orbitales del neopentano y del ciclohexano**  
(u.a.)<sup>(a)</sup>

Neopentano		Ciclohexano	
Diagonaliz. de $\bar{F}$	Cálculo a.i.	Diagonaliz. de $\bar{F}$	Cálculo a.i.
-11.4303	-11.4080	-11.3975	-11.3812
-11.3792	-11.3710	-11.3975	-11.3810
-11.3792	-11.3710	-11.3945	-11.3810
-11.3792	-11.3710	-11.3874	-11.3805
-11.3658	-11.3710	-11.3874	-11.3805
- 1.1791	- 1.1839	-11.3728	-11.3802
- 0.9810	- 0.9895	- 1.1818	- 1.1932
- 0.9810	- 0.9895	- 1.0678	- 1.0707
- 0.9810	- 0.9895	- 1.0678	- 1.0707
- 0.8063	- 0.7839	- 0.8819	- 0.8839
- 0.6837	- 0.6781	- 0.8819	- 0.8839
- 0.6837	- 0.6781	- 0.8132	- 0.8097
- 0.6837	- 0.6781	- 0.7317	- 0.7159
- 0.5921	- 0.6183	- 0.6731	- 0.6670
- 0.5921	- 0.6183	- 0.6731	- 0.6670
- 0.5646	- 0.5720	- 0.6585	- 0.6651
- 0.5646	- 0.5720	- 0.6068	- 0.5961
- 0.5646	- 0.5720	- 0.6068	- 0.5961
- 0.5205	- 0.5282	- 0.5898	- 0.5954
- 0.5205	- 0.5282	- 0.5362	- 0.5511
- 0.5205	- 0.5282	- 0.5362	- 0.5511
		- 0.4963	- 0.5220
		- 0.4896	- 0.4963
		- 0.4896	- 0.4963

(a) citado de ref.(136)

VI-2.d La reparametrización de Castro y Fernández

La comparación de energías orbitales y totales de los primeros miembros de la serie de los alcanos, con valores estrictamente a.i., indica que los resultados son satisfactorios<sup>(136)</sup>. Sin embargo y tal como lo adelantamos recién, el método de Deplus y col. no es aplicable al cálculo de reactividades químicas. Esto se debe a que asigna parámetros distintos para átomos químicamente equivalentes: por ejemplo, se presentan como diferentes los  $F_{ij}$  correspondientes a la interacción de los H en un grupo metilo y sus primeros H vecinos en el grupo metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) (véanse  $h_0^1 h_1^1$   $i=1,2$  y  $h_0^1 h_1^2$ , Tabla VI.6/col.2). Teniendo esto en cuenta, Castro y Fernández presentaron una reparametrización<sup>(139)</sup> que tomaba debida cuenta de las equivalencias químicas presentes en la estructura molecular. Los nuevos valores se presentan en la Tabla VI.6/col.3. Ahora, los elementos diagonales y los correspondientes a un solo centro (Tabla VI.5), se conservan idénticos a los de Deplus y col., en tanto que los  $F_{ij}$  entre un centro y sus primeros y segundos vecinos se hallan promediados, siempre que la equivalencia química así lo exija, adjudicándoseles entonces un único valor en tales casos.

Se calculó primeramente la energía orbital total de varios alcanos y los resultados se muestran en la Tabla VI.8, junto con los de Deplus y col. y los a.i..

Tabla VI.8: Energía orbital total de los primeros alcanos<sup>(139)</sup>(u.a.)

Alcano	ab initio	Deplus & al. <sup>a</sup>	Castro & al. <sup>b</sup>
metano	28.3284	28.2724	28.2724
etano	55.3800	55.3548	55.3664
propano	82.5676	82.4610	82.4766
butano	109.5346	109.5648	109.5878
isobutano	109.5590	109.5782	109.5906
neopentano	136.7996	136.7054	136.7920
ciclohexano	162.6381	162.6384	162.6594

a Error promedio= 0.07%

b Error promedio= 0.06%

Luego, a fin de probar la reparametrización aplicada a cálculos de reactividad, Castro y Fernández<sup>(140)</sup> obtuvieron los índices de densidad electrónica de frontera, deslocalizabilidad y energía electrónica total, referidos a varios hidrocarburos saturados no tensionados.

Recordemos que, dentro de la aproximación OM-CLOA, la densidad electrónica de frontera se define como<sup>(141,142)</sup>

$$f_r^{(X)} \left\{ \begin{array}{l} 2(c_r^m)^2 \text{ para reactivos electrofílicos (E)} \\ (c_r^m)^2 + (c_r^{m+1})^2 \text{ p/ react. radicales (R)} \\ 2(c_r^{m+1})^2 \text{ para reactivos nucleofílicos (N)} \end{array} \right. \quad (VI.23)$$

donde

# m y m+1 designan al HOMO (orbital ocupado más alto) y al LUMO (orbital vacante más bajo), respectivamente.

# X = E, R ó N

#  $c_r^m$  = coeficiente del O.A. r-ésimo en el n-ésimo O.M.

La  $f_r^{(X)}$  resulta útil para comparar las reactividades químicas intramoleculares. Para una comparación intermolecular, debemos usar la deslocalizabilidad  $D_r^{(X)}$  que se define<sup>(143)</sup>

$$D_r^{(X)} = \sum_i n_i (c_r^i)^2 / \epsilon_i \quad (VI.24)$$

donde

# la suma se extiende sobre todos los O.M.

#  $n_i$  es el número de ocupación del O.M.  $\phi_i$

#  $\epsilon_i$  es la i-ésima energía orbital

Finalmente, la energía electrónica total (con los términos de repulsión internuclear incluidos), se puede calcular con precisión formulándola<sup>(144,145)</sup>

$$E = k \sum_s \epsilon_s n_s \quad \text{con } k \approx 1.5 \quad (146) \quad (VI.25)$$

Si bien Castro y Fernández calcularon una considerable serie de estructuras<sup>(140)</sup>, nosotros presentaremos aquí sólo algunos resultados, a mero título ilustrativo (incluyendo los resultados de Fukui).

Tabla VI.9: Reactividad hidrogénica en alcanos para la sustracción por radicales<sup>(140)</sup>

Alcano	$f_r^{(R)}$ (Fukui)	$f_r^{(R)}$ (Castro & al.)
metano	0.3188	0.2083
etano	0.1214	0.1391
propano (H prim.)	0.0658	0.1435
" (H sec.)	0.0862	0.1435
butano (H prim.)	0.0383	0.0464
" (H sec.)	0.0653	0.0873
isobutano (H prim.)	0.0518	0.0644
" (H sec.)	0.0856	0.1702
neopentano	0.0345	0.0370

Tabla VI.10: Valores calculados de  $D_r^{(R)}$  y energías de activación observadas para los primeros alcanos<sup>(140)</sup>

Alcano	$D_r^{(R)}$ (Fukui)	$D_r^{(R)}$ (Castro & al.)	E (kcal/mol)		
			CH <sub>3</sub> •	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> •	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> •
metano	0.9926	1.8194	11.5	15.0	16.5
etano	1.0029	1.8297	10.0	14.8	16.2
propano (H prim)	1.0032	1.8319	9.5	14.2	15.5
butano (H prim)	1.0043	1.8319	9.3	13.9	15.3
isobutano (H prim)	1.0049	1.8338	---	---	---
propano (H sec)	1.015	1.8380	8.7	13.3	14.5
butano (H sec)	1.016	1.8401	8.2	12.7	14.1
trimetilmetano (H ter)	1.027	1.8445	7.7	11.6	13.4



Tabla VI.11: Energía total y calor de formación (exp) de algunos alcanos (a)

Alcano	Energía total		$\Delta H_f^0$ (exp) (kcal/mol)	Valor de " $A_{n+1} - A_n$ "		(b) para
	Fukui (A)	Castro & al. (B)		(A) (unid. $\beta$ )	(B) (u.a.)	(C) (kcal/mol)
metano	8 $\alpha$ + 8.239 $\beta$	42.4086 u.a.	-17.9	-6.334	40.6236	-2.3
etano	14 $\alpha$ + 14.663 $\beta$	83.0322 "	-20.2	-6.337	40.6593	-4.6
propano	20 $\alpha$ + 21.000 $\beta$	123.6915 "	-24.8	-6.368	40.6557	-5.4
butano	26 $\alpha$ + 27.368 $\beta$	164.3472 "	-30.2			

- (a) Valores tomados de ref.(140)
- (b)  $A_n$  designa el valor de la variable (A), (B) ó (C), según corresponda, para el alcano  $A_n$ , donde n representa el número de átomos de C de la estructura en cuestión.

En general, se observa una estrecha correspondencia entre ambas series de valores teóricos (esto es, Fukui y Castro), a pesar del hecho de que partan de principios diferentes para llegar por último a construir la matriz de Fock. Esto permite afirmar que, en principio, el método propuesto por Castro y Fernández, más simple, es en efecto una herramienta útil y versátil para el estudio de la reactividad química (para un análisis más detallado de los resultados, consúltese la ref. (140)).

Más tarde nosotros efectuamos una prueba adicional de la eficiencia de este procedimiento, referida también a la reactividad, esta vez dirigida a la sustracción hidrogénica en hidrocarburos saturados<sup>(147)</sup>. La idea se basó en la propuesta de Herndon<sup>(148)</sup> de utilizar una teoría de perturbación del orbital molecular no ligante (Non Bonding Molecular Orbital; NBMO), para correlacionar propiedades de hidrocarburos saturados y otros datos de reactividad, con la experiencia. La principal ventaja de una PMO de este tipo frente a la TOM habitual, yace en la posibilidad de efectuar los cálculos a pulso y rápidamente. Veamos brevemente en qué se basa dicha propuesta.

#### # El orbital molecular no ligante en sistemas saturados:

El conjunto base que generalmente se utiliza para construir la función de onda de un hidrocarburo saturado (esto es, los híbridos  $sp^3$  asociados a cada C y los  $1s$  de los H), se ve reducido a sólo aquellos híbridos que constituyen uniones C-C, en la aproximación denominada "del esqueleto de C"<sup>(149)</sup>. La simplificación es ciertamente drástica, pero aún así conduce a resultados razonables.

Dentro de esta aproximación, la  $S_{ij}$  es nula entre orbitales no adyacentes,  $\alpha$  es la integral de Coulomb para los híbridos  $sp^3$  del C,  $\beta$  es la integral de resonancia para una unión C-C y  $m\beta$  ( $m < 1$ ) es la integral de resonancia correspondiente a dos orbitales  $sp^3$  centrados en el mismo C.

Fukui y col.<sup>(150)</sup> destacaron que, extendiendo este tratamiento a los radicales alquilo, se puede demostrar fácilmente que tales sistemas presentan un OM no ligante (NBMO) que, como su nombre lo indica, no participa de ninguna unión covalente. Los coeficientes de los orbitales híbridos de los C, son alternativamente nulos y no nulos. Estos últimos vienen dados por  $a$ ,  $-ma$ ,  $m^2a$ ,  $-m^3a$  y así siguiendo; 'a'

se determina por la condición de normalización. En la Fig. VI.3 se ilustran los coeficientes del NBMO del radical isopentanilo.

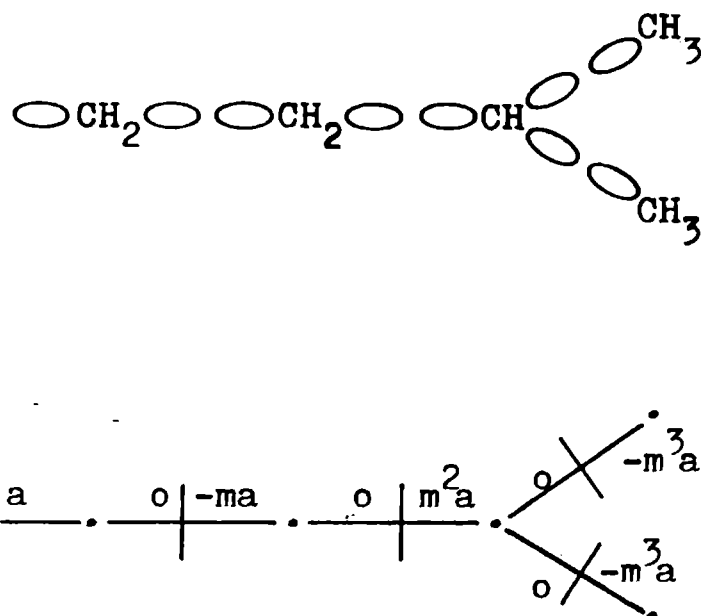


Fig. VI.3

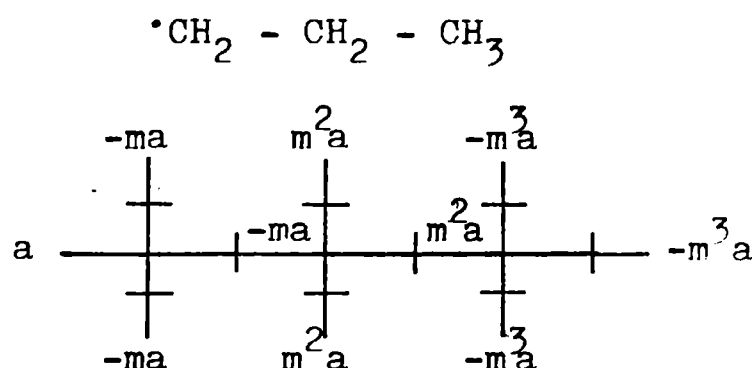
No parece lógico, sin embargo, restringir la densidad electrónica determinada por la deslocalización del electrón no apareado, al sistema de uniones C-C exclusivamente. Más aún, existen evidencias experimentales<sup>(151)</sup> que indican la no validez de semejante suposición. Con todo, aún es posible introducir las uniones C-H en el cálculo de radicales alquilo, sin desplazar el problema del marco de un simple cálculo manual.

Las dos condiciones que llevan a la obtención de un NBMO en radicales son:

- 1) que todas las  $\alpha$  presenten el mismo valor (esto es,  $\alpha_C = \alpha_H$ )<sup>(148)</sup>
- 2) que las  $\beta_{ij}$  del determinante secular, involucren orbitales directamente enlazados o centrados en un mismo átomo (es decir,  $\beta_{CH} = \beta_{CC}$ )

Teniendo en cuenta que para las integrales coulombicas los valores exactos son  $\alpha_H = 13.60$  y  $\alpha_C = 1.026 \alpha_H^{(152)}$ , y que la relación entre las integrales de solapamiento  $S_{CH}/S_{CC} = 1.04^{(153)}$  o entre las fuerzas de unión es  $1.17^{(154)}$ , ambas aproximaciones resultan bastante razonables y el NBMO será formalmente generado.

Los coeficientes NBMO para distintos radicales alquilos, incluyendo ahora los enlaces sigma C-H, pueden escribirse con sólo inspec-  
cionar la estructura. Así por ejemplo, para el radical propilo ten-  
dremos



La densidad electrónica asociada al orbital híbrido desapareado ( $a^2$ ) puede obtenerse de la condición de normalización, como ya se adelantó; en tanto, el valor del parámetro  $m$  que en general condujo a los mejores resultados es 0.355<sup>(155)</sup>.

De aquí en más, puede procederse a las correlaciones y análisis de los más diversos. Nosotros en particular, quisimos probar el grado de correlación existente entre la energía de activación de Arrhenius y los coeficientes NBMO en radicales alquilos, cuando tiene lugar una sustracción hidrogénica del correspondiente alcano, por acción de algún radical orgánico o inorgánico. Lo peculiar aquí es que los coeficientes NBMO analizados, se obtuvieron transfiriendo el conjunto de parámetros propuesto por Castro y Fernández, sintetizando la matriz de Fock de las estructuras a estudiar y procediendo luego a una simple y única diagonalización de la misma.

Los resultados se muestran en la Tabla VI.12 , junto con los datos experimentales concernientes. En la columna 2 mostramos los coeficientes NBMO que pertenecen al centro desanareado solamente. Esto se debe a que, si bien el electrón desanareado se distribuye sobre toda la molécula, los otros orbitales híbridos no contribuyen signi-

ficativamente al NBMO. En el caso del Cl, informamos el índice de  
Tabla VI.12: Energía de activación y coeficientes NBMO para la sus-  
tracción hidrogénica en alcanos por radicales.<sup>(147)</sup>

Radical alquilo	NBMO	Energía de activ. exp. (kJ / mol) <sup>(156)</sup>			
		Cl	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br
CH <sub>3</sub>	0.989	16.0	47.0	60.9	76.1
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	0.976	4.3	35.3	50.0	55.2
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.976	4.1	--	48.7	--
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	0.976	3.2	--	49.1	--
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub>	0.969	3.8	35.2	50.4	58.9
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	0.964	2.8	26.9	43.3	41.6
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )CH	0.964	1.3	23.9	40.7	42.0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	0.953	0.4	19.7	34.4	31.4
coef. corr.		0.835 <sup>a</sup>	0.972	0.965	0.966
		0.896			

<sup>a</sup> Valor del CH<sub>3</sub> omitido

correlación obtenido con y sin inclusión del valor correspondiente al  $\cdot\text{CH}_3$  en el cálculo, para ratificar nuevamente que la energía de activación para la sustracción hidrogénica es, en este caso, superior a lo esperable; esto también fue observado por Herndon<sup>(156)</sup>. Los coeficientes NBMO (a) decrecen en un orden cualitativamente coherente con la reactividad manifestada experimentalmente, con relación a las reacciones que nos ocupan. Así tenemos que la magnitud de la densidad electrónica en el centro radical es



Se observa también una buena linealidad para un amplio rango de reactividades, con lo que otra vez se confirma que el método paramétrico simple de Castro y Fernández, resulta efectivo para el análisis de diversos índices de reactividad de los alcanos.

## VI-2.e Consideraciones adicionales sobre los métodos de transferencia de elementos de matriz de Fock

Los métodos descritos en las secciones anteriores, fueron aplicados a cadenas hidrocarbonadas<sup>(132)</sup>, anillos aromáticos<sup>(157,158)</sup>, polímeros simples<sup>(159,160)</sup>, algunos radicales orgánicos<sup>(161)</sup> usando un formalismo de spin irrestricto y para capas abiertas, ciclohexanos<sup>(162)</sup>, un sistema de interés biológico<sup>(163)</sup> y moléculas conteniendo un grupo funcional polar<sup>(164)</sup>. Las propiedades calculadas han variado desde energías orbitales y totales, hasta actividad carcinogénica, pasando por poblaciones de Mulliken, momentos dipolares, estructura de banda, potenciales de ionización y diversos índices de reactividad química.

En general, podemos decir que los métodos de promediación que hemos visto, conducen a resultados con errores algo mayores que los de la SAMO propiamente dicha (especialmente para la energía total y las energías orbitales). De cualquier manera, los valores que dichos métodos arrojan no dejan de ser aceptables, y es finalmente materia de gusto o de decisión personal, el sacrificar en alguna medida la precisión en beneficio de una mayor simplicidad.

En su versión básica, la técnica SAMO presenta sin embargo algunos puntos sobre los que, pensamos, vale la pena hacer algunos comentarios.

i) El tamaño de los patrones y el efecto de unión de los mismos:

En la Fig.VI.1, habíamos esquematizado la simulación de una función de onda para R-X, a partir de dos patrones R'-X y R". Entendemos como efecto de unión al problema de decidir de qué parte de los patrones tomaremos los  $F_{ij}$  para {C,C}. Tenemos varias opciones:

- 1- podemos tomarlos del conjunto {C',C'} del patrón R'-X, notando que dichos  $F_{ij}$  se encuentran en las vecindades de X, tal como ocurre en la molécula objeto R-X.
- 2- podemos seleccionarlos de un conjunto localizado en un grupo terminal de R'-X, introduciendo así un "error terminal", dado que {C,C} constituye en verdad un grupo interno en R-X.
- 3- podemos elegir los elementos de {T",T"} , pertenecientes al

patrón R". Con esto eliminamos el error terminal, pero introducimos un error de vecindad, ya que el efecto de X no se tiene ahora en cuenta.

Lo anterior sugiere que será un balance de los errores que surgen en cada una de las elecciones anteriores, finalmente, el que decida sobre el tamaño óptimo de los patrones. Cuanto mayor sea R'-X, tanto más disminuye el error de vecindad, mientras que el error terminal permanece constante. En realidad, los mejores resultados se obtienen eligiendo R'-X de tamaño tal que el error de vecindad sea mínimo, ya que el error terminal es eliminable a través de la elección '3-' .

En general, los estudios<sup>(164,157)</sup> evidenciaron que, tanto para moléculas lineales con un grupo terminal polar, como para los compuestos cíclicos, es necesario elegir patrones de por lo menos cuatro centros pesados (C, O, N, etc.) para los primeros, y de cuatro centros de C para los segundos.

#### ii) Efectos estéricos:

La SAMO es incapaz de dar cuenta en forma natural de algún efecto estérico que pudiera presentarse en la molécula objeto, como por ejemplo la interacción de los grupos 1 y 4 del ciclohexano en su conformación bote<sup>(157)</sup>. Es necesario entonces introducir un ajuste estérico en los  $F_{ij}$  extraídos de los patrones. En la práctica, el valor de corrección se busca considerando los valores de los  $F_{ij}$  asociados a todos los grupos relevantes en el patrón, obteniendo así una medida del efecto estérico en los elementos de matriz. Luego, para dar cuenta del efecto estérico en la molécula objeto, utilizamos dichos valores de corrección para modificar los  $F_{ij}$  apropiados.

#### iii) Efectos de la segunda vía de unión en los sistemas cíclicos:

Gracias a la naturaleza misma de la estructura anular, los centros pesados en un ciclo disponen de dos vías de interacción, cual no es el caso en una molécula lineal. Por lo tanto, cuando usamos patrones lineales para calcular ciclos, sólo una de esas dos vías presentes en el anillo, se corresponderá con la que ofrezca el patrón elegido. El efecto de la existencia de la segunda vía de inter

acción, es pequeño pero notable en la magnitud de los  $F_{ij}$ . Se pueden introducir correcciones, pero sus efectos son finalmente mixtos: algunos parámetros estructurales mejoran, otros empobrecen su calidad.

#### iv) Estudios conformacionales:

La técnica SAMO no resulta apropiada para la determinación de diferencias de energía conformacional o barreras de rotación.

En los cálculos a.i., a priori se sabe que la energía total obtenida será sistemáticamente superior a la verdadera. El teorema variacional, sin embargo, no se aplica a la SAMO; por ello, las energías calculadas para conformeros diferentes de una misma molécula, por ejemplo, se distribuirán en toda una zona alrededor del valor a.i. Esto puede incluso conducir a diferencias de energía incorrectas en valor y/o signo. El problema es que los patrones empleados presentan distintos grados de simetría y los errores que surgen en cada uno debido a efectos de unión, estéricos y, en caso de ciclos, segundas vías de unión, se dan en medidas diferentes e indeterminables.<sup>(162)</sup>

#### v) El efecto iónico:

Hasta aquí, nuestras moléculas objeto fueron siempre neutras, es decir, el grupo X en la Fig.VI.1 no llevaba ninguna carga neta, positiva o negativa. En el caso de moléculas R-X neutras, el hecho de que los  $F_{ij}$  asociados al grupo terminal {U} se puedan obtener de hidrocarburos patrones tipo R", implica que aquellos términos que involucran atracción nuclear y repulsión electrónica con núcleos y electrones situados en el grupo X, se cancelan mutuamente. Si el grupo X lleva una carga neta, tal cancelación no puede tener lugar. Entonces, encontramos que los  $F_{ij}^+$  asociados a los orbitales pertenecientes a {U,U} cuando X lleva una carga positiva, son muy diferentes de los  $F_{ij}^-$  obtenidos cuando existe una carga neta negativa sobre X y distintos también de los valores  $F_{ij}^P$  tomados del patrón R", donde éstos representan un promedio grosero de  $F_{ij}^+$  y  $F_{ij}^-$ .

Como las cargas positivas y negativas no se hallan similarmente distribuídas dentro de los iones respectivos, el "efecto iónico" se corrige al fin mediante una perturbación al término  $F_{ij}^P$ , cuya fórmula se diseñó específicamente para tomar en cuenta dicha diferencia



en la distribución. Su expresión es

$$F_{ij}^+ \cong F_{ij}^P + \sum q_t^+ \langle x_i | 1/r_t | x_j \rangle \quad (\text{VI.26})$$

donde

$$\langle x_i | 1/r_t | x_j \rangle = \text{integral de atracción nuclear que involucra al núcleo } t$$

$$q_t^+ = \text{carga parcial sobre el átomo } t$$

El parámetro  $q_t^+$  se toma de las cargas de población orbital de Mulliken en el ión patrón  $R'-X^+$  ó  $R'-X^-$ .

### VI-3 Orbitales localizados

La segunda área importante en lo que a la explotación de la transferibilidad se refiere, es la aproximación de los orbitales atómicos localizados (O.L.). La idea esencial, usada por primera vez por Coulson<sup>(165)</sup> y ahora ampliamente conocida, consiste en reemplazar los O.M. canónicos deslocalizados  $\phi$ , por un conjunto de orbitales  $\theta$  localizados en las regiones de "core", pares electrónicos aislados y regiones de unión. Ambos conjuntos se hallan relacionados a través de una transformación unitaria  $A$

$$\theta = \phi A \quad (\text{VI.27})$$

Luego, la función de onda monodeterminantal construida a partir de  $\{\theta\}$ , será idéntica a la construida a partir de  $\{\phi\}$ . Más aún, mientras el conjunto  $\{\theta\}$  satisface las ecuaciones de Hartree-Fock

$$\hat{F} \phi_i = \lambda_i \phi_i \quad (\text{VI.28})$$

donde los multiplicadores de Lagrange  $\lambda_i$  tienen forma diagonal, el  $\{\theta\}$  satisface las ecuaciones

$$\hat{F} \theta_i = \sum_j \lambda_{ij} \theta_{ij} \quad (\text{VI.29})$$

con los multiplicadores de Lagrange en forma no-diagonal. Si se conocen los orbitales canónicos, la matriz de transformación  $A$  se puede elegir de varias maneras.<sup>(166,167)</sup>

En general, se han destacado dos métodos que emplean la transferencia de O.M. localizados para construir funciones de onda de manera económica. Uno es el método de Leroy y col.<sup>(168)</sup>, que transfiere tanto O.L. como  $F_{ij}$  entre O.L.. El otro, denominado "moléculas en moléculas", fue introducido por Niessen<sup>(169)</sup> y se caracteriza por utilizar una función de onda construida a partir de O.L. transferidos y O.M. nuevos que habrán de ser optimizados.

### VI-3.a Evidencia de la transferibilidad de orbitales localizados

A pesar de que los O.L. puedan hallarse fuertemente localizados, los mismos siempre contendrán alguna contribución de funciones bases no centradas en una región considerada como de máxima densidad (esto es el "core", un par aislado o una región ligante). Decimos entonces que los O.L. tienen "colas" deslocalizadas y, por lo tanto, la transferibilidad entre moléculas no puede considerarse formalmente exacta, a menos que dichas colas no existan o, a lo sumo, que sean despreciables. Lo que sí es cierto, es que no hace falta tener O.L. mutuamente ortogonales; existen incluso evidencias de que los orbitales no ortogonales se hallan mejor localizados, por no contener contribuciones de centros muy distantes como consecuencia del proceso de ortogonalización.

En un trabajo hoy clásico, Adams<sup>(170)</sup> propuso algunos criterios de transferibilidad. El autor estaba interesado en lo que llamó O.M. invariantes en subgrupos moleculares y los tres criterios esenciales que propuso son:

- 1) Los orbitales de un subgrupo, en general, no necesitan ser ortogonales a los orbitales de cualquier otro subgrupo de la molécula.
- 2) Los orbitales de un subgrupo deben estar bien localizados, en el sentido de que deben ser pequeños en las vecindades de los núcleos de otros subsistemas.
- 3) La separación nuclear en la molécula de la que se tomen los O.L., deberá ser idéntica a la de la molécula a la cual los

orbitales se transfieran.

Los criterios 1) y 2) se hallan relacionados por lo recién comentado: si los O.L. se ortogonalizan, se introducen componentes de funciones bases centradas en núcleos distantes. Aún así, no podemos dejar de admitir que la propuesta de elegir orbitales no ortogonales resulta bastante llamativa, pues la noción de ortogonalidad de los mismos se relaciona estrechamente con las propiedades aditivas de unión, en especial aquellas que dependen de un operador uni-electrónico  $\hat{a}$ . Así, si tenemos

$$\Psi = \hat{A} \{ \theta_1 \alpha \theta_1 \beta \theta_2 \alpha \dots \theta_n \alpha \theta_n \beta \} \quad (\text{VI.30})$$

y además

$$\langle \theta_i | \theta_j \rangle = \delta_{ij} \quad (\text{VI.31})$$

entonces

$$a = 2 \sum_{i=1}^n \langle \theta_i | \hat{a} | \theta_i \rangle \quad (\text{VI.32})$$

Es el empleo de O.L. ortogonales el que permite, por ejemplo, considerar aditivos a los momentos de unión  $\vec{\mu}_i$ , pues el  $\vec{\mu}_i$  de una unión descrita por un O.L.  $\theta_i$ , está dado por

$$\vec{\mu}_i = \langle \theta_i | \vec{r} | \theta_i \rangle \quad (\text{VI.33})$$

Justamente esta propiedad fue la que impulsó el estudio de las relaciones entre O.M.L. y las ideas químicas de propiedades aditivas de unión. Pero, a pesar de lo anterior, los O.L. ortogonales no se hallan tan localizados en el sentido 2) de Adams como lo están los no ortogonales y, a los efectos de la transferibilidad, es preferible eximirlos de esa condición. La evasión de una ortogonalización "artificial" de los orbitales de unión, constituye un aspecto del que Magnasco y Musso<sup>(171,172)</sup> se ocuparon bastante.

El criterio más directo de transferibilidad es el de Rothenburg<sup>(173,174)</sup> para uniones C-H: los O.L. habrán de coincidir con los á-

tomos de C y el eje de la unión C-H.

De acuerdo con lo anterior, se evaluó el solapamiento de distintas uniones C-H (metano, etano, metanol) y se halló que el mismo es siempre mayor que 0.996<sup>(173)</sup>. Más aún, al extender los resultados incluyendo al etileno y al acetileno, Rothenburg<sup>(174)</sup> halló que las uniones se mantienen sorprendentemente similares, tanto en el caso de compuestos saturados como en los insaturados.

Otros autores<sup>(175,176)</sup> llevaron a cabo estudios de transferibilidad de O.L. obtenidos a través de métodos S.E. Así Trindle y Sinoglu<sup>(175)</sup> confirmaron que las uniones C-C y C-H en hidrocarburos, no son transferibles al CH<sub>3</sub>F y al CF<sub>3</sub>H. Como resulta obvio, la vecindad en el -CHF<sub>2</sub> es muy distinta a la del -CH<sub>3</sub>.

Para que la transferibilidad sea útil, comentamos ya que los O.L. deben truncarse por eliminación de las pequeñas colas deslocalizadas. Por lo general se eliminan todas las funciones bases no centradas en los dos átomos de la unión. Algunos autores estudiaron los efectos de semejante eliminación: Newton y col.<sup>(177)</sup>, por ejemplo, propusieron una expresión para medir cuánto se desvían los O.L.  $\theta_i$  de los  $\theta_i^T$  de uno o más centros, donde éstos se obtuvieron truncando y volviendo a normalizar. La expresión aludida es

$$d_i = \left( \int 1/2 (\theta_i - \theta_i^T)^2 dr \right)^{1/2} \times 100\%$$

(VI.28)

De acuerdo con los cálculos, los orbitales de las capas internas se desvían en menos del 5%, mientras que los orbitales de valencia pueden sufrir una desviación de hasta 15%. Pese a esto, los orbitales truncados llegan a arrojar una energía total apenas algo más alta que la  $E_{SCF}$ . En la Tabla VI.13 mostramos algunos resultados reportados por este grupo, referidos a energías moleculares calculadas usando O.M.L. truncados.

El mismo criterio  $d_i$  fue utilizado por Leroy y Peeters<sup>(178)</sup>. En las Tablas VI.14 y VI.15, mostramos los O.L. correspondientes a las uniones C-H y C-C, respectivamente. Se puede apreciar la real transferibilidad que existe entre un buen número de hidrocarburos, inspeccionando los coeficientes de los O.A. y el grado de localiza-

ción  $d_i$  ; también se incluye el porcentaje de carácter  $s$  de las diferentes uniones. Los autores<sup>(179)</sup> calcularon  $d_i$  desarrollando

Tabla VI.13: Energías moleculares usando O.M.L. truncados<sup>(177)</sup>

Molécula	OM-SCF	OML - truncado
CH <sub>4</sub>	-40.1281	-40.0976
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (alt)	-79.0999	-79.0292
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ecl)	-79.0946	-79.0258
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-77.8558	-77.8097
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-76.6416	-76.6167
H <sub>2</sub> CO	-113.5228	-113.4296
HCN	-92.6095	-92.5684
CH <sub>3</sub> -C≡CH	-115.6235	-115.5528

la ec.(VI.28) de acuerdo con la siguiente expresión:

$$d_i = 1 - 1/2 \sum_p \sum_q c_{pi} c_{qi}^T S_{pq} \quad (VI.29)$$

donde

$S_{pq}$  = integral de solapamiento en la base atómica

$c_{pi}$  = coeficiente CLOA en el O.L.  $i$ -ésimo

$c_{qi}^T$  = coeficiente CLOA en el O.L.  $i$ -ésimo truncado

El porcentaje de carácter  $s$  de una unión, se obtuvo a través de

$$s_{AB} = \frac{c_{2s_A}^2 + c_{2s_B}^2}{\sum_n (c_{2n_A}^2 + c_{2n_B}^2)} \quad (VI.30)$$

donde

$$n = s, p_x, p_y, p_z$$

Tabla VI.14: Características de los orbitales localizados C-H (179)

Orbital (a)	Sistema	$d_i$	%s	coeficientes de OL - CLOA
CH(4)	CH <sub>4</sub>	1.2	28.6	-0.0651(1s) + 0.3413(2s) + 0.5388(p) + +0.4809(H) - 0.0656(H)(3x)
CH(3)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.5	28.0	-0.0647(1s) + 0.3388(2s) + 0.5439(p) + +0.4870(H) - 0.0677(H)(2x) + 0.0616(H)
CH(3)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.5	27.3	-0.0641(1s) + 0.3358(2s) + 0.5479(p) + +0.4857(H) - 0.0690(H)(2x) + 0.0607(H)
CH(2)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.8	26.2	-0.0635(1s) + 0.3316(2s) + 0.5567(p) + +0.4888(H) - 0.0741(H) + 0.0636(H)(2x)
CH(1)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.0	26.3	-0.0640(1s) + 0.3337(2s) + 0.5582(p) + +0.4908(H) + 0.0608(H)(3x)

(a) El número entre paréntesis indica cuántos H se hallan unidos al C .

Tabla VI.15: Características de los orbitales localizados C-C (179)

Orbital (a)	Sistema (b)	$d_i$	%s	coeficientes de OL - CLOA
C(3)-C'(3)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.0	27.8	-0.0651(1s) + 0.3081(2s) - 0.4967(2p) - -0.0651(1s') + 0.3081(2s') + +0.4967(2p') - 0.0575(H)(6x)
C(3)-C'(2)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.3	28.1	-0.0676(1s) + 0.3147(2s) - 0.4941(2p) - -0.0653(1s') + 0.3077(2s') + +0.5010(2p') - 0.0558(H)(3x) - -0.0591(H)(2x) + 0.0544(H)(1x)
C(2)-C'(2)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> n	2.5	28.2	-0.0667(1s) + 0.3135(2s) - 0.5006(2p) - -0.0667(1s') + 0.3135(2s') + +0.5006(2p') - 0.0585(H)(4x) + +0.0529(H)(2x)
C(3)-C'(1)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> i	2.6	27.4	-0.0643(1s) + 0.3046(2s) - 0.5110(2p) - -0.0679(1s') + 0.3150(2s') + +0.4981(2p') - 0.0578(H)(3x) - -0.0633(H)(1x) + 0.0539(H)(2x)

(a) El número entre paréntesis indica cuántos H se hallan unidos al C.

(b) Para el butano se analizan los isómeros n e iso.

Así, en las Tablas VI.14 y VI.15 se puede observar que los coeficientes importantes no varían mucho de un compuesto a otro y que los orbitales del "core" se manifiestan más localizados que los de ligadura, como era de esperar. Los orbitales de unión, además, presentan términos no despreciables que aportan átomos vecinos.

Leroy y col. extendieron sus estudios a hidrocarburos insaturados y los resultados fueron totalmente análogos<sup>(168)</sup>.

Por otra parte, Fink W.<sup>(180)</sup> sugirió más tarde una técnica de proyección para obtener un O.L. restringido a un subconjunto particular de la base original. Este O.L. resulta superior al obtenido mediante el proceso de truncamiento seguido de ortonormalización: el nuevo orbital presenta un mayor solapamiento con el orbital original. Nosotros, sin embargo, no trataremos este aspecto.

### VI-3.b Método de Degand et al. para $F_{ij}$ entre orbitales localizados

Vamos a referirnos seguidamente a un método iniciado en la escuela de Leroy y al cual hicimos ya varias veces alusión.

La transferibilidad de O.L. discutida en la sección anterior y las ideas de transferir los  $F_{ij}$ , se combinaron en un interesante estudio de Degand y col.<sup>(179)</sup>, quienes utilizando el método de localización de Magnasco y Perico<sup>(181)</sup>, formaron los O.L. del metano, etano, propano, n-butano e isobutano y mostraron que los mismos son transferibles. La importancia de este estudio radica en que desarrollaron un método que utiliza esta transferibilidad para construir funciones de onda para moléculas mayores (nuestro viejo objetivo). El método fue extendido a hidrocarburos insaturados por Leroy y Peeters<sup>(168,178)</sup> (ya lo adelantamos) y a compuestos alifáticos conteniendo O y F por Clarisse<sup>(182)</sup>.

En el método se utiliza una aproximación, cual es la transferibilidad de los  $F_{ij}$  entre O.L. de la matriz  $F^L$  definida como

$$F^L = T^T \Lambda T \quad (VI.31)$$

donde

$T$  = matriz de transformación de O.M. a O.L.

$\Lambda$  = matriz diagonal de las energías orbitales



En la Tabla VI.16 se puede apreciar el carácter transferible de los  $F_{ij}$  generados por una base de O.L.. Para cada elemento de la tabla, se indican los valores extremos hallados y el valor medio calculado teniendo en cuenta el conjunto de los resultados obtenidos.<sup>(179)</sup> Según los autores, los O.L. obtenidos por el método de Boys<sup>(183)</sup> no son tan transferibles como los determinados por el método de Magnasco y Perico<sup>(181)</sup>.

La transferibilidad de los  $F_{ij}$  permite luego simular la  $F$  de una molécula mayor, para la que los O.M.  $\phi_j$  se definen como c.l. de orbitales  $\theta_p$  localizados:

$$\phi_j = \sum_p A_{pj} \theta_p \quad (\text{VI.32})$$

Esto determina ecuaciones de Roothaan de la forma

$$F^L A = A \quad (\text{VI.33})$$

donde

$$F_{pq}^L = \langle \theta_p | \hat{F} | \theta_q \rangle \quad \text{y} \quad \langle \theta_p | \theta_q \rangle = \delta_{pq}$$

Puesto que los O.L.  $\theta$  se definen en términos de los O.A.,

$$\theta = X C \quad (\text{VI.34})$$

los O.M.  $\phi$  se pueden definir también en función de ellos, según

$$\phi = E A = X C A \quad (\text{VI.35})$$

permitiendo de este modo que los términos de densidad de población y otros semejantes, continúen evaluándose de acuerdo con el esquema habitual.

Con los valores medios de  $F_{ij}$  correspondientes a vecindades semejantes, se generó un conjunto de parámetros para ser empleados en el método de simulación. Las tablas que contienen dichos parámetros, pueden ser consultadas en ambos trabajos, el de Degand y col.<sup>(179)</sup> y el de Leroy y Peeters.<sup>(168,178)</sup> La matriz  $F^L$  puede construirse en tres niveles de aproximación: en el primero (I), se incluyen los

Tabla VI.16: Elementos de matriz de Fock ( $F_{ij}$ ) entre orbitales localizados (O.L.)<sup>(168)</sup>

Elemento(a)	Valor máx.	Sistema	Valor mín.	Sistema	Valor medio
$h_{CH}$	-0.7415	i C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0.7331	n C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0.735
$h_{CC}$	-0.8527	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-0.8361	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-0.840
$(h_{CH-CH})_o$	-0.1430	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0.1360	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-0.136
$(h_{CH-CC})_o$	-0.1355	i C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0.1305	n C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0.134
$(h_{CH-1sC})_o$	-0.6447	CH <sub>4</sub>	-0.6305	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-0.640
$(h_{CC-1sC})_o$	-0.6237	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-0.6071	i C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0.615
$(h_{CC-CC})_o$	-0.1285	i C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0.1266	n C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0.128
$(h_{CH-CH})_1$	-0.0145	n C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0.0137	n C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0.014
$h_{CC_e}$	-1.0386	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-1.0286	i C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	-1.035
$h_{CC_\pi}$	-0.4654	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-0.4629	1- C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	-0.464
$(h_{C_{tr}C-CC})_o$	-0.1516	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-0.1431	1- C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	-0.145
$(h_{CC_\pi-CH})_1$	±0.0406	1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	±0.0382	i C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	±0.040

(a) C<sub>tr</sub> denota al C trivalente; (--)<sub>n</sub> denota al n-ésimo vecino (O.L. también) de un orbital dado, del que se halla alejado n-uniones.

términos de un solo centro; en el segundo (II) se agregan los primeros vecinos y en el tercero (III) finalmente, se incluyen también los segundos vecinos. Esta última es, sin duda, la opción más conveniente a los fines de la precisión de las energías orbitales obtenidas.

En la Tabla VI.17 <sup>(133)</sup> mostramos la desviación cuadrática media entre los resultados a.i. y simulados de algunos compuestos.

Tabla VI.17: Desviación cuadrática media de las energías orbitales obtenidas por simulación respecto a las ab initio <sup>(133)</sup>

Molécula	d.c.m. x 10 <sup>3</sup>			
	Nivel I	Nivel II	Nivel III	SAMO
CH <sub>4</sub>	3.8	---	---	---
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	39.8	2.8	---	---
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44.9	8.1	5.6	23.5
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	45.3	7.3	5.2	3.1
ciclohexano	---	---	9.0	3.4

d.c.m. = desviación cuadrática media

De los resultados que aparecen en dicha tabla, resulta obvia la necesidad de incluir los  $F_{ij}$  que involucran a los primeros vecinos (Nivel II). Con relación a los resultados SAMO, cabe señalar que para el propano se usaron elementos provenientes del etano, en tanto que para el butano los valores se tomaron del propano (recordar los comentarios respecto al tamaño de los patrones en la técnica SAMO, en VI-2.b). Si bien los resultados tienden a confirmar la superioridad de la SAMO (que emplea siempre patrones pequeños para calcular estructuras mayores), los otros métodos de simulación cuentan con la ventaja de una mayor simplicidad (utilizando  $F_{ij}$  medios, obtenidos de una serie de moléculas). La elección definitiva, insistimos una vez más, corre por cuenta del usuario.

El uso de una base de orbitales híbridos dentro de este contexto, tal como lo propusieron Deplus et al. (también de la escuela de Leroy), constituyó una significativa mejora de este método: los valores así obtenidos presentan una transferibilidad superior (ver sección VI-2.c).

#### VI-4 Consideraciones generales

La aplicación de la transferibilidad en la T.O.M. no se limita ciertamente a los métodos aquí comentados. Sin ir más lejos, al final de la secc. VI-3 habíamos mencionado la existencia del "moléculas en moléculas", que constituye una demostración adicional de la transferibilidad de los O.L.. Su aplicación, sin embargo, se da mayormente en el área de los dímeros débilmente unidos, tipo  $F-H \cdots H-F$ ,  $F-H \cdots F-H$  ó  $NH_3 \cdots H_2O$ . Recordando que a nosotros nos concierne los hidrocarburos, no nos interesa aquí ahondarnos más en el "M.I.M", a pesar de su probada precisión.

En general podemos afirmar que los métodos de transferencia se proponen obtener funciones de onda para moléculas mayores. Sin embargo, un aspecto adicional que debemos acreditarles, es que proporcionan también buenas funciones de prueba con las que iniciar luego un proceso SCF. Con esto, por un lado se puede eludir la divergencia en casos donde se fracasa por una mala propuesta inicial y por el otro, se disminuyen los costos de cálculo debido al menor número de ciclos necesarios para alcanzar esa convergencia buscada. Baste en tal sentido señalar que, con un único ciclo y por lo tanto, un único pasaje a través de la lista de integrales, la energía total mejora notablemente, en tanto que con dos o tres ciclos, se alcanza una precisión del orden del cuarto decimal<sup>(184)</sup>.

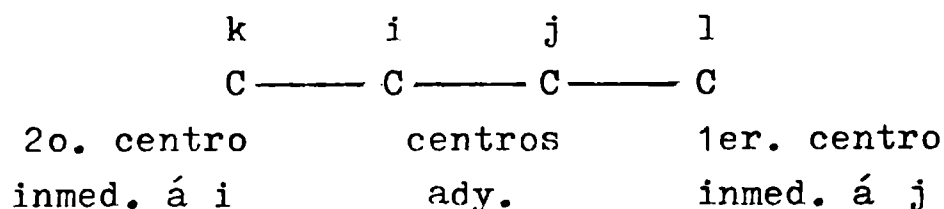
En otro orden de cosas, destaquemos que debido a los avances que se producen tanto en el campo de las técnicas numéricas, cuanto en el del "hardware", los cálculos a.i. disminuyen su costo lenta pero constantemente. Por lo tanto, cualquier método de simulación que pretenda competir con los a.i., debe resultar forzosamente más económico, suficientemente preciso y de más bien amplia aplicabilidad. Este último aspecto representa en realidad el talón de Aquiles de nuestros métodos de simulación, al adolecer éstos de dicha aplicabilidad general. En tal sentido, la transferencia no parece aplicable en el ámbito de los complejos de metales de transición, de manera vigorosa. Tampoco los cálculos de energía conformacional y otros aspectos afines parecen ser su fuerte. Inclusive, en caso de querer simular un rango de geometrías, los costos pueden verse bastante incrementados, debido a la necesidad de efectuar cálculos a.i. para los patrones, simulando esa geometría a "sintetizar" en la molécula

objeto.

Por último, ¿cuándo se pueden tener expectativas de una posible transferibilidad? Esto debe analizarse en base a dos criterios: la geometría y la vecindad. En cuanto al primero, digamos que las geometrías de los patrones y de la molécula objeto deberán coincidir forzosamente, tanto cuando se quiera transferir el conjunto de los  $F_{ij}$ , cuanto en el momento de querer hacerlo con los O.L..

En cuanto al segundo criterio concierne, hay que distinguir tres situaciones:

- 1) Serán transferibles los  $F_{ij}$  de un mismo centro o los que involucren centros vecinos  $i$  y  $j$ , en caso de que la vecindad hasta o incluyendo vecinos inmediatos a ambos costados de  $i$  y de  $j$ , sean semejantes. Así, para los centros vecinos adyacentes  $i$  y  $j$ , tendremos



- 2) Los  $F_{kl}$ , donde  $k$  y  $l$  no sean adyacentes, serán transferibles si las vecindades entre éstos dos se semejan. Se desprende que no interesa si  $k$  y  $l$  constituyen centros terminales.
- 3) Los O.L. serán transferibles, si son similares las vecindades hasta e incluyendo los primeros vecinos.

A todo esto, debemos tener presente que aquí nos hemos limitado a considerar la transferibilidad dentro de los métodos a.i. hasta el límite de la teoría Hartree-Fock. Más allá de dicho límite, se han vislumbrado ya múltiples posibilidades.

## CAPITULO VII

### TRANSFERIBILIDAD EN ALGUNOS METODOS SEMIEMPIRICOS

#### VII-1. Introducción

Siguiendo los lineamientos de la técnica SAMO, descrita ésta en el capítulo anterior, surgió en forma natural la idea de explorar la eficiencia del mismo esquema de transferencia, aplicado ahora al campo de los métodos S.E.. De acuerdo con esto, en el momento de armar la  $\mathbb{F}$  para una molécula de tamaño mayor, querremos emplear los  $F_{ij}$  ( $i \geq j$ ) obtenidos por convergencia en cálculos llevados a cabo semiempíricamente sobre patrones pequeños, conteniendo éstos los mismos fragmentos o grupos funcionales que la estructura objetivo.

Unos de los primeros intentos que en tal sentido se hicieron, fueron llevados a cabo por un grupo de húngaros (Bán-Bálint-Révesz) (185), quienes analizaron la transferibilidad de varios métodos S.E., esto es, EHT, CNDO/2, INDO y MINDO/1. Estos autores pusieron algún énfasis en el estudio de la transferibilidad potencial del CNDO/2, debido a que el propósito ulterior de ellos era poder calcular complejos de coordinación de metales de transición, gracias a la modificación que de ese método hiciera Clack<sup>(186)</sup>. En general, uno de los motivos por los cuales los complejos mencionados quedan marginados de las técnicas de transferencia en las simulaciones de calidad a.i. (situación ya aludida en la secc.VI-4), es el costo económico que representa calcular todo un rango de geometrías diferentes, incluso tratándose de complejos metálicos patrones relativamente pequeños o aún de fragmentos de ellos conteniendo al metal con todos sus electrones y orbitales. Por ello, la implementación de un método de transferencia basado en cálculos S.E., bien debería contribuir a posibilitar los estudios de tales estructuras, en tiempos comparativamente insignificantes y resultados razonables.

Ahora bien, los estudios de Bán y col. sirvieron de base para nuestra propia empresa, referida a la transferibilidad en los métodos MNDO, MINDO/3 y CNDO/M. Estimamos por lo tanto correcto, pasar aquí revista a algunos datos obtenidos por este grupo, para luego proceder a exponer nuestros propios análisis y resultados. En rigor de verdad, mostramos en general sólo aquellos resultados de Bán y

col. que se hallan relacionados en mayor o menor grado con nuestros propios procedimientos. Deberá tenerse en cuenta, sin embargo, que el trabajo de los autores citados, ha sido más amplio y más fructífero que lo que exponemos aquí.

## VII-2. Los estudios de Bán y col.

Sabido es que (ver Cap. VI) los  $F_{ij}$  dependen críticamente de la configuración molecular, la elección del sistema de coordenadas, la orientación molecular en el sistema de referencia, factores de geometría diversos, la conformación, cargas netas en la molécula, vecindades, etc.. Todos estos factores, individual o colectivamente, pueden influir drásticamente sobre la magnitud de los  $F_{ij}$ . Con el objeto de analizar similitudes entre los  $F_{ij}$  paralelos de moléculas o fragmentos distintos, Bán y col. efectuaron cálculos S.E., utilizando para las estructuras las geometrías standard y bases tanto hibridizadas como no hibridizadas. Al igual que en los cálculos a.i., resultó que en el primer caso (OAH) las comparaciones son directamente factibles, debido a que los OAH se determinan con referencia a un marco de coordenadas intramolecular; los OAH no hibridizados, en cambio, se hallan definidos respecto a un sistema extramolecular. Así, sólo en el caso de OAH, los  $F_{ij}$  siempre tendrán su recíproco en diferentes moléculas, cualquiera sea la orientación que de las mismas se considere.

Existe otro modo, sin embargo, de eludir las discrepancias determinadas por la orientación y asegurar entonces la transferibilidad; éste consiste en mantener las mismas orientaciones relativas, tanto para los patrones como para la molécula objetivo. Justamente este principio fue el seguido por Bán et al.<sup>(185)</sup> (al igual que por nosotros, como se verá más adelante). Quede claro entonces que, excepto si se indica lo contrario, los resultados a mostrar seguidamente se obtuvieron manteniendo idénticas orientaciones para patrones y objetivos, y usando bases de OA no hibridizados.

En las tablas siguientes, exhibimos los datos reportados<sup>(185)</sup> para los  $F_{ij}$  de los primeros alcanos, calculados con los métodos S.E. antes nombrados, esto es EHT (Tabla VII.1), CNDO/2 (Tabla VII.2), INDO (Tabla VII.3) y MINDO/1 (Tabla VII.4).

Tabla VII.1:  $F_{ij}$  entre OA calculados con el método EHT para los primeros alcanos (u.a.)<sup>(185)</sup>

Orbitales interact.(a)	Etano	Propano	Butano
Grupo interno del metilo			
$C_s-C_s$	0.2888	0.2645	0.2603
$Cp_x-Cp_x$	-0.5464	-0.6264	-0.6209
$H_i-H_i$	-0.3646	-0.4115	-0.4123
$C_s-H$	0.2970	0.3215	0.3165
$Cp_z-H$	0.4367	0.4655	0.4723
Grupo interno del metileno			
$C_s-C_s$	(0.2888) <sup>(b)</sup>	0.2613	0.2406
$Cp_x-Cp_x$	(-0.5464)	-0.6341	-0.6939
$H_i-H_i$	(-0.3646)	-0.4574	-0.4776
$C_s-H$	(0.2970)	0.3041	0.2932
$Cp_z-H$	(0.4367)	0.5036	0.5088
Grupo de los primeros vecinos			
$C_s-C'_s$	0.1060	0.1008	0.1095
$Cp_x-C'_p_x$	0.5250	0.5129	0.5194
$H-H'$	0.1167	0.0848	0.0820
$C_s-H'$	0.0174	0.0316	0.0339
$Cp_z-H'$	-0.1610	-0.1208	-0.1171
Grupo de los segundos vecinos			
$C_s-C''_s$	--	0.0174	0.0142
$Cp_x-C''_p_x$	--	0.0626	0.0631
$H-H''$	--	0.0307	0.0221
$C_s-H''$	--	0.0174	0.0081
$Cp_z-H''$	--	-0.0738	-0.0528

(a) ' y '' denotan primeros y segundos átomos vecinos

(b) Para comparar, se muestran los  $F_{ij}$  del grupo metilo



Tabla VII.2:  $F_{ij}$  entre OA calculados con el método CNDO/2 para los primeros alcanos (u.a.)<sup>(185)</sup> (Fragmento)

Orbitales interact. (a)	Etano	Propano	Butano
Grupo interno del metilo			
$C_s-C_s$	-0.5203	-0.5203	-0.5226
$Cp_x-Cp_x$	-0.1959	-0.1982	-0.1972
$H_i-H_i$	-0.2628	-0.2631	-0.2630
$C_s-H$	-0.3890	-0.3882	-0.3879
$Cp_z-H$	0.2164	0.2162	0.2160
Grupo interno del metileno			
$C_s-C_s$	(-0.5203) <sup>(b)</sup>	-0.5159	-0.5189
$Cp_x-Cp_x$	(-0.1959)	-0.1976	-0.2001
$H_i-H_i$	(-0.2628)	-0.2595	-0.2603
$C_s-H$	(-0.3890)	-0.3871	-0.3874
$Cp_z-H$	(-0.2164)	-0.2157	-0.2158
Grupo de los primeros vecinos			
$C_s-C'_s$	-0.3048	-0.3042	-0.3039
$Cp_x-C'_p_x$	-0.1767	-0.1760	-0.1760
$H-H'$	-0.0160	-0.0160	-0.0160
$C_s-H'$	-0.0650	-0.0645	-0.0644
$Cp_z-H'$	-0.0723	-0.0716	-0.0714
Grupo de los segundos vecinos			
$C_s-C''_s$	--	-0.0568	-0.0569
$Cp_x-C''_p_x$	--	-0.0211	-0.0212
$H-H''$	--	-0.0100	-0.0100
$C_s-H''$	--	-0.0219	-0.0219
$Cp_z-H''$	--.	-0.0077	-0.0077

(a) ' y '' denotan a primeros y segundos vecinos

(b) Para comparar, se muestran los  $F_{ij}$  del metilo

Tabla VII.3:  $F_{ij}$  entre OA calculados con el método INDO para los primeros alcanos (u.a.)<sup>(185)</sup>

Orbitales interact. (a)	Etano	Propano	Butano
Grupo interno del metilo			
$C_s-C_s$	-0.5618	-0.5637	-0.5630
$Cp_x-Cp_x$	-0.1780	-0.1799	-0.1789
$H_i-H_i$	-0.2723	-0.2724	-0.2715
$C_s-H$	-0.3842	-0.3878	-0.3875
$Cp_z-H$	0.2650	0.2636	0.2639
Grupo interno del metileno			
$C_s-C_s$	(-0.5618) <sup>(b)</sup>	-0.5612	-0.5641
$Cp_x-Cp_x$	(-0.1780)	-0.1875	-0.1892
$H_i-H_i$	(-0.2723)	-0.2764	-0.2779
$C_s-H$	(-0.3842)	-0.3865	-0.3868
$Cp_z-H$	(0.2650)	0.2590	0.2588
Grupo de los primeros vecinos			
$C_s-C'_s$	-0.3040	-0.3035	-0.3032
$Cp_x-C'_p_x$	-0.1696	-0.1748	-0.1736
$H-H'$	-0.0250	-0.0323	-0.0296
$C_s-H'$	-0.0728	-0.0706	-0.0702
$Cp_z-H'$	-0.0582	-0.0645	-0.0633
Grupo de los segundos vecinos			
$C_s-C''_s$	--	-0.0564	-0.0565
$Cp_x-C''_p_x$	--	-0.0395	0.0388
$H-H''$	--	-0.0031	-0.0031
$C_s-H''$	--	-0.0219	-0.0219
$Cp_z-H''$	--	-0.0122	-0.0121

(a) ' y '' denotan a primeros y segundos átomos vecinos

(b) Para comparar, se muestran los  $F_{ij}$  del metilo

Tabla VII.4:  $F_{ij}$  entre OA calculados con el método MINDO/1 para los primeros alcanos (u.a.)<sup>(185)</sup>

Orbitales interact. (a)	Etano	Propano	Butano
Grupo interno del metilo			
$C_s-C_s$	-0.5465	-0.5475	-0.5475
$Cp_x-Cp_x$	-0.1640	-0.1658	-0.1657
$H_i-H_i$	-0.2730	-0.2724	-0.2697
$C_s-H$	-0.3132	-0.3124	-0.3125
$Cp_z-H$	0.1625	0.1603	0.1603
Grupo interno del metileno			
$C_s-C_s$	(-0.5465) <sup>(b)</sup>	-0.5588	-0.5599
$Cp_x-Cp_x$	(-0.1640)	-0.1692	-0.1692
$H_i-H_i$	(-0.2730)	-0.2695	-0.2691
$C_s-H$	(-0.3132)	-0.3124	-0.3122
$Cp_z-H$	(0.1625)	0.1594	0.1594
Grupo de los primeros vecinos			
$C_s-C'_s$	-0.2008	-0.2024	-0.2025
$Cp_x-C'_p_x$	-0.1232	-0.1190	-0.1191
$H-H'$	-0.0128	-0.0242	-0.0195
$C_s-H'$	-0.0436	-0.0462	-0.0450
$Cp_z-H'$	-0.0469	-0.0552	-0.0526
Grupo de los segundos vecinos			
$C_s-C''_s$	--	-0.0349	-0.0352
$Cp_x-C''_p_y$	--	0.0137	0.0140
$H-H''$	--	-0.0075	-0.0075
$C_s-H''$	--	-0.0252	-0.0253
$Cp_z-H''$	--	-0.0095	-0.0096

(a) ' y '' denotan a primeros y segundos átomos vecinos

(b) Para comparar, se muestran los  $F_{ij}$  del metilo

De acuerdo con los autores, se puede observar en las tablas anteriores que la mejor expectativa de transferibilidad la ofrece el MINDO/1, mientras que la peor la da el EHT. También dejaron claro que se conservaron las mismas orientaciones moleculares en los cálculos INDO y MINDO/1, pero no en el caso del EHT; en éste, los alcanos se hallaban idénticamente orientados entre sí, pero distintamente a como lo estaban en los otros dos métodos.

Seguidamente, en la Tabla VII.5 reproducimos los datos correspondientes a algunas olefinas, obtenidas con el método CNDO/2.<sup>(185)</sup>

Tabla VII.5:  $F_{ij}$  para hidrocarburos conjugados obtenidos con CNDO/2<sup>(b)</sup>

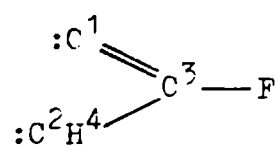
Orbitales interact. (a)	etileno	s-cis-butadieno	benceno
$C_s-C_s$	-0.5239	-0.5238	-0.5235
$C_{p_x}-C_{p_x}$	-0.1948	-0.2026	-0.2045
H-H	-0.2570	-0.2554	-0.2601
$C_s-H$	-0.4158	-0.4143	-0.4102
$C_{p_x}-H$	0.3947	0.3938	0.3928
$C_s-C'_s$	-0.3730	-0.3724	-0.3710
$C_s-C'_{p_x}$	0.3585	0.3563	0.3525
$C_{p_x}-C'_{p_x}$	0.2169	0.2158	0.2191
$C_{p_z}-C'_{p_z}$	-0.3671	-0.3548	-0.3540
$C_s-H'$	-0.0662	-0.0660	-0.0656
$C_s-C''_s$	--	-0.0666	-0.0668
$C_s-C''_{p_x}$	--	-0.0443	-0.0441
$C_{p_x}-C''_{p_x}$	--	0.0092	0.0087
$C_{p_z}-C''_{p_z}$	--	-0.0263	-0.0267
$C_s-C'''_s$	--	-0.0299	-0.0291
$C_{p_x}-C'''_{p_x}$	--	-0.0106	-0.0096
$C_{p_z}-C'''_{p_z}$	--	0.0227	0.0199

(a) ' , " y " denotan primeros, segundos y terceros átomos vecinos

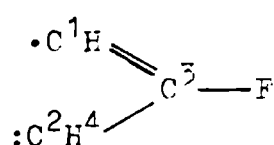
(b) los datos están en u.a. y fueron extraídos de la ref.(185)

En la Tabla VII.6 reflejamos algunos  $F_{ij}$  equivalentes, obtenidos también con el método CNDO/2, correspondientes a tres compuestos polares; en este caso, todos ellos contienen un grupo carbonilo. Puede notarse que las transferibilidades manifestadas son comparables a las halladas para alcanos y olefinas.

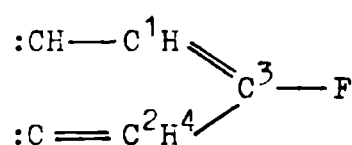
Los autores por otra parte propusieron que, a los fines de la transferibilidad, se emplearan cálculos llevados a cabo incluso sobre patrones hipotéticos o ficticios. Así calcularon con el CNDO/2, los  $F_{ij}$  para estructuras conteniendo cuatro centros pesados, incluyendo un átomo de F. Las estructuras o fragmentos considerados, involucran estados de capa abierta y cerrada (con diferentes multiplicidades de spin en el primer caso), al monofluorobenceno y a la salicilidieno-4-fluoroanilina (ver Fig.VII.1). Los cálculos de capa abierta se llevaron a cabo mediante el método DODS<sup>(187)</sup>; sin restricción de spin y a nivel CNDO/2, obviamente. Para poder comparar los resultados de capas abiertas y cerradas, los autores promediaron los  $F_{ij}$  para spines  $\alpha$  y  $\beta$  (secc.II-5.b). Los resultados se hallan expuestos en la Tabla VII.7 y puede observarse que, en general existe un mayor acuerdo entre los  $F_{ij}$  paralelos pertenecientes a los miembros mayores de series homólogas, y entre aquéllos pertenecientes a moléculas y fragmentos moleculares de tamaño comparable. Aún así, las diferencias resultan aceptables, especialmente al recordar que comparamos  $F_{ij}$ 's de fragmentos pequeños contruïdos radicales (con uno o más electrones desapareados), con partes de moléculas mayores.



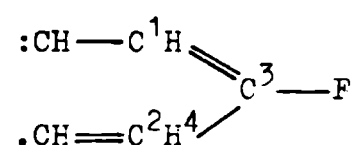
Fórmula 1



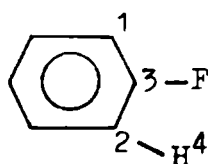
Fórmula 2



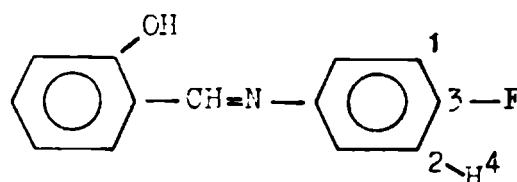
Fórmula 3



Fórmula 4



Fórmula 5



Fórmula 6

Fig. VII.1

Tabla VII.6:  $F_{ij}$  entre OA calculados con CNDO/2 para moléculas polares

Orb. int.	Ac.fórmico	Acetaldehído	Ac.acético	
$C_s-C_s$	-0.5723	-0.5663	-0.5709	intragr. car- -bonilo
$Cp_x-Cp_x$	-0.2149	-0.2162	-0.2082	
$O_s-O_s$	-1.1335	-1.1381	-1.1299	
$Op_x-Op_x$	-0.3542	-0.3496	-0.3518	
$C_s-O_s$	-0.4085	-0.4075	-0.4083	
$Cp_x-Op_x$	-0.3622	-0.3605	-0.3583	
$Cp_x-Op_x$	0.2540	0.2570	0.2532	
$O_s-O_s$	-1.1450	--	-1.1391	intragr. hidrox.
$Op_x-Op_x$	-0.6152	--	-0.6135	
H-H	-0.2383	--	-0.2345	
$O_s-H$	-0.4568	--	-0.4548	
$Op_x-H$	0.0000	--	0.0000	
$Op_y-H$	-0.4706	--	-0.4688	
$Op_z-H$	-0.1595	--	-0.1639	
$O_s-O'_s$	-0.0268	--	-0.0275	intragr. carbox.
$Op_x-O'_p_x$	0.0324	--	0.0329	
$C_s-O'_s$	-0.3347	--	-0.3335	
$C_s-H$	-0.1004	--	-0.1120	
$C_s-C_s$	--	-0.5464	-0.5550	intrafr. metilo
$Cp_x-Cp_x$	--	-0.2241	-0.2348	
$C_s-Cp_y$	--	0.0024	0.0027	
$H_i-H_i$	--	-0.2750	-0.2776	
$H_i-H_j$	--	-0.0579	-0.0580	
$C_s-H$	--	-0.3890	-0.3891	
$Cp_x-H$	--	0.0036	0.0034	
$C_s-C'_s$	--	-0.3110	-0.3126	1os. vecinos del metilo
$Cp_x-C'_p_x$	--	-0.1727	-0.1714	
$Cp_y-C'_p_y$	--	-0.1246	-0.1237	
$Cp_z-C'_p_z$	--	0.3020	0.2997	
$C_s-C'_p_x$	--	0.0027	0.0032	
$C_s-C'_p_y$	--	0.1172	0.1166	
$C_s-C'_p_z$	--	0.3317	0.3298	
$Cp_y-C'_p_z$	--	0.1723	0.1709	
$H-C'_s$	--	-0.0652	-0.0639	
$H-C'_p_x$	--	-0.0342	-0.0353	
$H-C'_p_y$	--	0.0012	0.0014	
$H-C'_p_z$	--	0.0736	0.0747	

Tabla VII.7: Algunos  $F_{ij}$  paralelos calculados con el CNDO/2 para las fórmulas de la Fig.VII.1 (u.a.)(a)

Orbitales interact.	fórmula 1 singlete	fórmula 2 cuartete	fórmula 3 singlete	fórmula 4 cuartete	fórmula 5 singlete	fórmula 6 singlete
$F_s - F_s$	-1.4739	-1.5030	-1.5159	-1.4681	-1.4623	-1.4554
$Fp_x - Fp_x$	-0.7536	-0.7805	-0.7730	-0.7382	-0.7395	-0.7330
$F_s - Fp_z$	0.0132	0.0122	0.0110	0.0120	0.0121	0.0121
$F_s - C_s^3$	-0.3243	-0.3238	-0.3232	-0.3240	-0.3245	-0.3245
$F_s - C_p^3$	-0.4677	-0.4709	-0.4708	-0.4705	-0.4705	-0.4705
$Fp_y - C_p^3$	0.4201	0.4153	0.4236	0.4235	0.4238	0.4237
$Fp_y - C_p^1$	0.0505	0.0419	0.0302	0.0314	0.0317	0.0317
$F_s - C_s^2$	-0.0415	-0.0377	-0.0364	-0.0362	-0.0362	-0.0362
$C_s^3 - C_s^3$	-0.5431	-0.5499	-0.6251	-0.5525	-0.5540	-0.5460
$C_p^3 - C_s^1$	0.1666	0.1770	0.1656	0.1660	0.1666	0.1666
$C_p^3 - C_p^1$	-0.1341	-0.1376	-0.1201	-0.1168	-0.1186	-0.1186
$C_p^3 - C_p^2$	0.2830	0.2779	0.2786	0.2786	0.2783	0.2783
$C_p^3 - C_p^2$	0.1605	0.1765	0.1728	0.1735	0.1746	0.1745

( continúa )

Tabla VII.7:(continuación)(a)

Orbitales (b)		fórmula 1	fórmula 2	fórmula 3	fórmula 4	fórmula 5	fórmula 6
interact.	singlete	cuartete	singlete	cuartete	singlete	singlete	
$C^1p_y - C^1p_y$	-0.1214	-0.1591	-0.2032	-0.2257	-0.2286	-0.2234	
$C^1_s - C^1p_z$	-0.0159	-0.0240	-0.0223	-0.0114	-0.0103	-0.0099	
$C^2p_z - C^2p_z$	-0.1705	-0.2031	-0.2239	-0.2120	-0.2179	-0.2179	
$C^2p_z - C^2_s$	0.0200	0.0179	0.0141	0.0114	0.0108	0.0103	
$C^1p_x - C^2p_x$	-0.0758	-0.0314	-0.0171	-0.0242	-0.0285	-0.0289	
$C^1p_z - C^2p_z$	0.1266	0.1164	0.1139	0.1141	0.1145	0.1145	
$H^4 - H^4$	-0.2444	-0.2621	-0.2754	-0.2705	-0.2668	-0.2632	
$H^4 - F_s$	-0.0111	-0.0133	-0.0126	-0.0130	-0.0128	-0.0128	
$H^4 - Fp_z$	0.0127	0.0134	0.0177	0.0125	0.0128	0.0128	
$H^4 - C^3_s$	-0.0705	-0.0687	-0.0715	-0.0702	-0.0680	-0.0680	
$H^4 - C^1p_z$	0.0109	0.0142	0.0147	0.0157	0.0153	0.0153	
$H^4 - C^2_s$	-0.4007	-0.4147	-0.4026	-0.4029	-0.4026	-0.4024	

(a) Los  $F_{ij}$  reportados <sup>(185)</sup> corresponden a los cinco átomos más relevantes.

(b) Los supraíndices se corresponden con la numeración que aparece en la Fig.VII.1.



En vista de que el punto crucial de los métodos de transferencia no se halla tanto en la comparación de los  $F_{ij}$  paralelos de distintas moléculas o estructuras, como en los resultados que arrojen para la solución del problema de autovalores, Bán y col. calcularon el butano en forma directa por un lado, y transfiriendo los  $F_{ij}$  desde el etano y el propano en sendos procedimientos, por el otro. Al hacerlo desde el etano, carecían obviamente de los elementos pertenecientes al metileno, así que aproximaron dichos  $F_{ij}$  a los del grupo metilo del etano, en función de las semejanzas evidenciadas en la Tabla VII.2. No habiendo C no adyacentes en el etano, supusieron despreciables en el butano a todos aquellos  $F_{ij}$  entre grupos vecinos no inmediatos.

Al construir el butano partiendo del propano, sólo despreciaron los elementos entre primeros y terceros vecinos; algunos  $F_{ij}$  con el segundo vecino metileno, fueron aproximados a los del metilo del propano, y el resto de los elementos fue todo transferido directamente desde el propano patrón.

Los resultados aparecen reflejados en la Tabla VII.8, donde es posible comparar el cálculo directo del butano en su séptimo ciclo de iteraciones, con las soluciones no iterativas de sendos cálculos de simulación transfiriendo desde los patrones mencionados y también con los resultados de ambas simulaciones, luego de llevar a cabo dos ciclos iterativos.

Las ventajas de la transferencia resultan evidentes al comparar los tiempos relativos de cálculo que se requieren en cada caso y que también aparecen reportados en la Tabla VII.8. La diferencia se debe esencialmente a que, reiteramos, en este esquema no hace falta evaluar repetidamente las integrales bielectrónicas de repulsión, para la obtención de O.M. y de la energía total. Esta disminución en los tiempos de cómputo se tornaría tanto más significativa, cuanto mayor fuera la diferencia de tamaño entre objetivos y patrones.

Los autores observaron que con el uso de OAH, como se efectuó en la simulación del butano (ver nota al pie de la Tabla VII.8), no sólo decrece la magnitud de los  $F_{ij}$  al aumentar la distancia entre las funciones involucradas (lo cual era previsible); también ocurre que algunos  $F_{ij}$  (en general negativos), presentan para distancias mayores valores positivos, siendo esto un claro índice de repulsión. En estudios ulteriores<sup>(189)</sup> notaron también que, al igual que en el caso a.i., para los procedimientos de transferencia en métodos S.E.,

Tabla VII.8: Energías orbitales del butano (u.a.) (185) (a)

Nº	CNDO/2 directo 7º ciclo	C N D O / 2			
		desde el etano		simulado	
		no iterado	2º ciclo	no iterado	2º ciclo
1	-1.6646	-1.5605	-1.6675	-1.6573	-1.6647
2	-1.3901	-1.3996	-1.3896	-1.3975	-1.3900
3	-1.0883	-1.1408	-1.0874	-1.0884	-1.0879
4	-1.0651	-1.0145	-1.0665	-1.0650	-1.0652
5	-0.9840	-0.9542	-0.9847	-0.9831	-0.9836
6	-0.8399	-0.8471	-0.8408	-0.8392	-0.8410
7	-0.7879	-0.8075	-0.7882	-0.7930	-0.7875
8	-0.7814	-0.7554	-0.7800	-0.7822	-0.7805
9	-0.6618	-0.7010	-0.6627	-0.6611	-0.6630
10	-0.6205	-0.6448	-0.6195	-0.6190	-0.6198
11	-0.5727	-0.6242	-0.5741	-0.5712	-0.5721
12	-0.5538	-0.5354	-0.5596	-0.5588	-0.5585
13	-0.5434	-0.5331	-0.5431	-0.5366	-0.5440
14	0.2623	0.2506	0.2612	0.2633	0.2625
15	0.2771	0.2708	0.2754	0.2784	0.2767
16	0.2896	0.2854	0.2889	0.2895	0.2891
Energía tot.	-36.1922	-36.1947	-36.1981	-36.1827	-36.1915
t relativo de cómputo	1	1/10	1/7	1/10	1/7

(a) En la simulación se usaron  $F_{ij}$  entre OAH calculados por CNDO/2 , para los patrones.

(b) Los trece primeros orbitales se hallan ocupados.

hacen falta patrones de por lo menos tres centros para obtener buenos resultados.

### VII.3 Nuestros estudios

El camino iniciado por los húngaros (Bán et al.), despertó nuestro interés por llevar a cabo algunos análisis en la misma dirección. El hecho de que ellos trabajaran preferentemente con el CNDO/2 y el que hubieran observado que el MINDO/1 se revelara como la técnica con mejores expectativas de transferibilidad, nos indujo a optar por la familia de métodos S.E. constituida por el MINDO/3, el MNDO y el CNDO/M para realizar nuestros estudios.

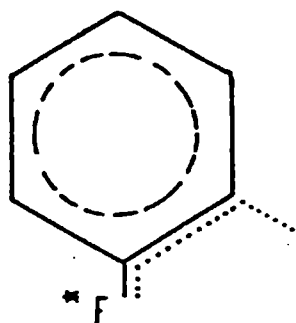
En cuanto a qué estructuras elegir y cómo analizarlas digamos que, recordando que Bán y col. calcularon olefinas, estructuras polares y fragmentos libres, donde estos últimos se correspondían con secciones de moléculas aromáticas (y todo ello con resultados prometedores), nosotros pensamos en analizar el comportamiento de una región particular común a los miembros de un conjunto de aromáticos homólogos, todos ellos con diversos centros pesados polares en su estructura. Quisimos averiguar también, en qué medida la introducción de algunos  $F_{ij}$  paramétricos en la  $F$  de cada molécula elegida, afectaba a diversos resultados de importancia química general; obviamente, los  $F_{ij}$  introducidos se hallaban estructuralmente relacionados con las moléculas bajo consideración. Nuestro conjunto de aromáticos se halla expuesto en la Fig. VII.2 y el primer paso en nuestros estudios lo efectuamos usando el método MNDO.

#### VII-3.a El ciclo completo con el MNDO

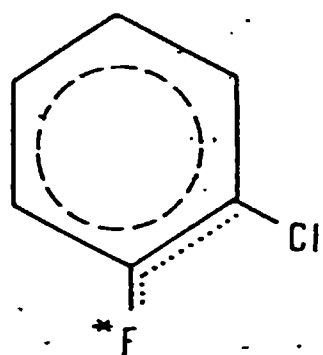
Se analizó en primer término entonces, el grupo de moléculas aromáticas de la Fig. VII.2, con el método S.E. MNDO. El objetivo concreto era estudiar el comportamiento referido a la transferibilidad de los  $F_{ij}$  correspondientes al flúor (marcado con un asterisco en la figura) y a su vecindad; más precisamente, sus primeros ( $\alpha$ ) y segundos ( $\beta$ ) vecinos y sólo ocasionalmente su tercer vecino ( $\gamma$ ), según se ilustra en la Fig. VII.3. Decimos que el  $\gamma$  era ocasionalmente considerado, porque se lo tenía en cuenta solamente cuando se trataba de un H; cualquier otro sustituyente era ignorado (caso del

-Cl o del grupo  $\text{-NH}_2$  ).

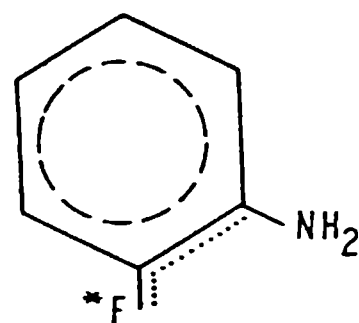
(1)



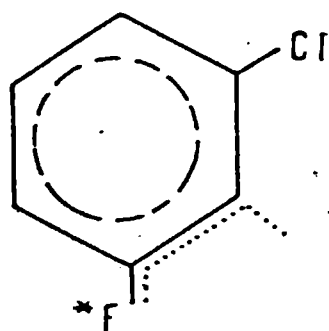
(2)



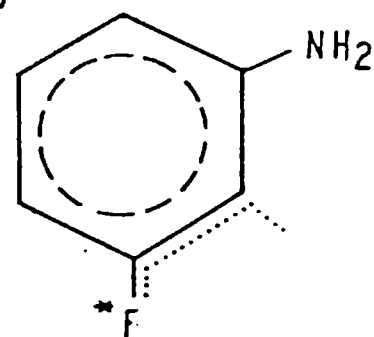
(3)



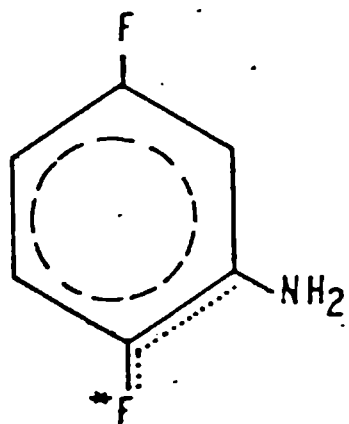
(4)



(5)



(6)



(7)

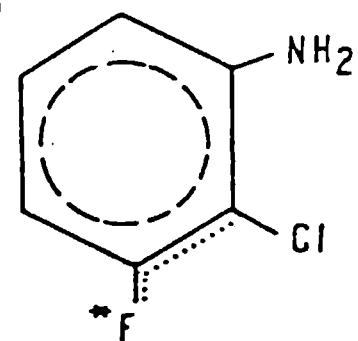


Fig. VII.2

Como puede apreciarse en la Fig.VII.2, a excepción de la molécula 1, el resto son todos fluorobencenos di- ó trisustituídos, siendo los sustituyentes involucrados el -Cl y/o el grupo -NH<sub>2</sub>. Las moléculas 2 á 5, se hallan sustituidas en las posiciones orto- y meta- respecto al \*F. Las moléculas 6 y 7, se eligieron como exponentes de las que, para nuestros propósitos y en el presente rango de estructuras, representan los aromáticos trisustituídos más significativos.

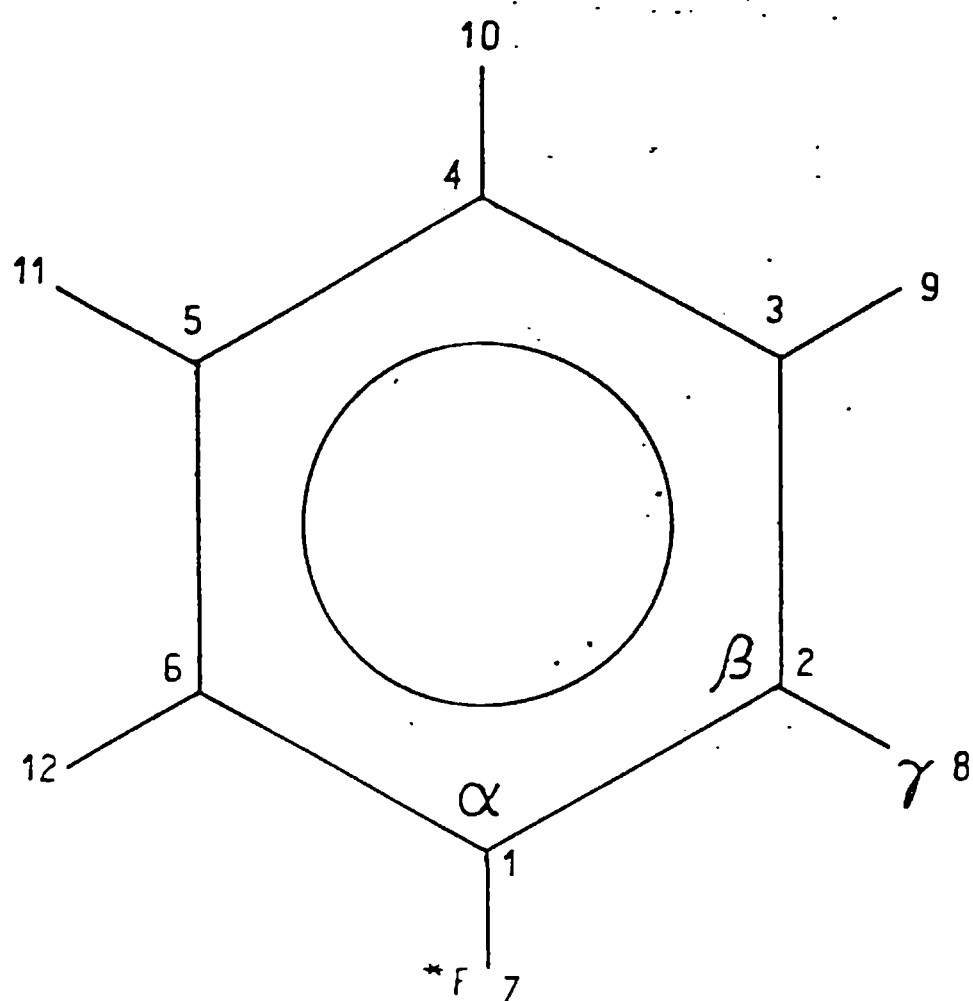


Fig. VII.3

Estudios previos demostraron que, en el subgrupo de las moléculas disustituídas (2 á 5), los sustituyentes en posición para- ejercían una influencia despreciable en la región que a nosotros nos concernía; de allí su ausencia en el subgrupo aquí considerado.

En lo que a la geometría se refiere, en todos los casos se utilizó la correspondiente al F-benceno optimizada, que se obtuvo a través de un cálculo EPR y cuyos valores se exponen en la Tabla VII.9.

Tabla VII.9: Geometría empleada en los cálculos MNDO. (Ver Fig.VII.3 para la numerac.atóm.)<sup>(a)</sup>

Átomo Nº	Carga atómica Z	Long. Unión (Å) J--- I	Ang. Unión (°) K--J-- I	Ang. Díedro (°) L--K--J--I	J	K	L
1	6	.....	.....	.....	.....	.....	.....
2	6	1.4220	.....	.....	1		
3	6	1.4040	119.617	.....	2	1	
4	6	1.4070	120.190	0.022	3	2	1
5	6	1.4054	120.251	0.010	4	3	2
6	6	1.4048	120.633	0.050	5	4	3
7	9	1.3255	119.927	179.979	1	2	3
8	1	1.0899	119.896	179.997	2	3	4
9	1	1.0900	120.049	180.018	3	4	5
10	1	1.0900	119.968	180.016	4	5	6
11	1	1.0904	119.506	179.953	5	6	1
12	1	1.0892	120.869	180.216	6	1	2
<p>Cuando se incorporaba al -Cl y/o al -NH<sub>2</sub>, se empleaban los siguientes parámetros; el resto se mantenía intacto.</p>							
17		1.7630			C	C'	C <sup>nb</sup>
7		1.4175			C	C'	C''
1		1.0075		-32.000	N	C	C'
1		1.0070		32.000	N	C	C'

(a) I, J, K y L indican los átomos respecto a los cuales se definen los parámetros.

(b) C' y C'' pertenecen al anillo aromático y son secuenciales al carbono C unido al sustituyente.

Tabla VII.10: Valores absolutos medios de los  $F_{ij}$  calculados con el MNDO para el  $\text{F}_2$  y sus vecinos  $\text{C}^\alpha$ ,  $\text{C}^\beta$  y  $\text{H}^\gamma$ . (a)

Orbitales interact.	$F_{ij}$ (u.a.)	Orbitales interact.	$F_{ij}$ (u.a.)	Orbitales interact.	$F_{ij}$ (u.a.)
$\text{F}_s - \text{F}_s$	1.43474	$\text{C}_s^\alpha - \text{C}_s^\alpha$	0.67226	$\text{C}_s^\beta - \text{C}_s^\beta$	0.65511
$\text{F}_s - \text{F}_{p_x}$	0.00588	$\text{C}_s^\alpha - \text{C}_{p_x}^\alpha$	0.00403	$\text{C}_s^\beta - \text{C}_{p_x}^\beta$	0.00818
$\text{F}_s - \text{F}_{p_y}$	0.00840	$\text{C}_s^\alpha - \text{C}_{p_y}^\alpha$	0.00444	$\text{C}_s^\beta - \text{C}_{p_y}^\beta$	0.00860
$\text{F}_s - \text{F}_{p_z}$	0.00001	$\text{C}_s^\alpha - \text{C}_{p_z}^\alpha$	0.00003	$\text{C}_s^\beta - \text{C}_{p_z}^\beta$	0.00008
$\text{F}_{p_x} - \text{F}_{p_x}$	0.55022	$\text{C}_{p_x}^\alpha - \text{C}_{p_x}^\alpha$	0.23817	$\text{C}_{p_x}^\beta - \text{C}_{p_x}^\beta$	0.21986
$\text{F}_{p_x} - \text{F}_{p_y}$	0.05200	$\text{C}_{p_x}^\alpha - \text{C}_{p_y}^\alpha$	0.00767	$\text{C}_{p_x}^\beta - \text{C}_{p_y}^\beta$	0.00894
$\text{F}_{p_x} - \text{F}_{p_z}$	0.00003	$\text{C}_{p_x}^\alpha - \text{C}_{p_z}^\alpha$	0.00004	$\text{C}_{p_x}^\beta - \text{C}_{p_z}^\beta$	0.00006
$\text{F}_{p_y} - \text{F}_{p_y}$	0.48946	$\text{C}_{p_y}^\alpha - \text{C}_{p_y}^\alpha$	0.23121	$\text{C}_{p_y}^\beta - \text{C}_{p_y}^\beta$	0.21966
$\text{F}_{p_y} - \text{F}_{p_z}$	0.00002	$\text{C}_{p_y}^\alpha - \text{C}_{p_z}^\alpha$	0.00002	$\text{C}_{p_y}^\beta - \text{C}_{p_z}^\beta$	0.00007
$\text{F}_{p_z} - \text{F}_{p_z}$	0.57717	$\text{C}_{p_z}^\alpha - \text{C}_{p_z}^\alpha$	0.23022	$\text{C}_{p_z}^\beta - \text{C}_{p_z}^\beta$	0.21760
$\text{F}_s - \text{H}^\gamma$	0.00855	$\text{C}_s^\alpha - \text{H}^\gamma$	0.03011	$\text{C}_s^\beta - \text{H}^\gamma$	0.34192
$\text{F}_{p_x} - \text{H}^\gamma$	0.00535	$\text{C}_{p_x}^\alpha - \text{H}^\gamma$	0.01624	$\text{C}_{p_x}^\beta - \text{H}^\gamma$	0.23727
$\text{F}_{p_y} - \text{H}^\gamma$	0.00368	$\text{C}_{p_y}^\alpha - \text{H}^\gamma$	0.00772	$\text{C}_{p_y}^\beta - \text{H}^\gamma$	0.08356
$\text{F}_{p_z} - \text{H}^\gamma$	0.00001	$\text{C}_{p_z}^\alpha - \text{H}^\gamma$	0.00004	$\text{C}_{p_z}^\beta - \text{H}^\gamma$	0.00060

(continúa)

Tabla VII.10: (continuación)

Orbitales interact.	$F_{ij}(u.a.)$	Orbitales interact.	$F_{ij}(u.a.)$	Orbitales interact.	$F_{ij}(u.a.)$
$F_s - C_s^s$	0.33354	$C_s^s - C_s^s$	0.31937	$C_s^s - F_s$	0.02030
$F_s - C_s^x$	0.20603	$C_s^s - C_s^x$	0.28812	$C_s^s - F_s^x$	0.00788
$F_s - C_s^y$	0.35787	$C_s^s - C_s^y$	0.00367	$C_s^s - F_s^y$	0.00811
$F_s - C_s^z$	0.00011	$C_s^s - C_s^z$	0.00002	$C_s^s - F_s^z$	0.00000
$F_{p_x} - C_{p_x}^s$	0.15002	$C_{p_x}^s - C_{p_x}^s$	0.28191	$C_{p_x}^s - F_s$	0.02388
$F_{p_x} - C_{p_x}^x$	0.00390	$C_{p_x}^s - C_{p_x}^x$	0.22177	$C_{p_x}^s - F_s^x$	0.00637
$F_{p_x} - C_{p_x}^y$	0.20285	$C_{p_x}^s - C_{p_x}^y$	0.00445	$C_{p_x}^s - F_s^y$	0.00980
$F_{p_x} - C_{p_x}^z$	0.00005	$C_{p_x}^s - C_{p_x}^z$	0.00005	$C_{p_x}^s - F_s^z$	0.00000
$F_{p_y} - C_{p_y}^s$	0.26022	$C_{p_y}^s - C_{p_y}^s$	0.00738	$C_{p_y}^s - F_s$	0.01379
$F_{p_y} - C_{p_y}^x$	0.20302	$C_{p_y}^s - C_{p_y}^x$	0.00840	$C_{p_y}^s - F_s^x$	0.01166
$F_{p_y} - C_{p_y}^y$	0.24011	$C_{p_y}^s - C_{p_y}^y$	0.07540	$C_{p_y}^s - F_s^y$	0.00211
$F_{p_y} - C_{p_y}^z$	0.00013	$C_{p_y}^s - C_{p_y}^z$	0.00008	$C_{p_y}^s - F_s^z$	0.00000
$F_{p_z} - C_{p_z}^s$	0.00010	$C_{p_z}^s - C_{p_z}^s$	0.00003	$C_{p_z}^s - F_s$	0.00000
$F_{p_z} - C_{p_z}^x$	0.00006	$C_{p_z}^s - C_{p_z}^x$	0.00007	$C_{p_z}^s - F_s^x$	0.00002
$F_{p_z} - C_{p_z}^y$	0.00014	$C_{p_z}^s - C_{p_z}^y$	0.00007	$C_{p_z}^s - F_s^y$	0.00002
$F_{p_z} - C_{p_z}^z$	0.12424	$C_{p_z}^s - C_{p_z}^z$	0.14721	$C_{p_z}^s - F_s^z$	0.01104

(a) Como en precedentes (188), se reportan los valores absolutos; al transferir, empero, se respetarán los signos primitivos.



Para adaptar dicha geometría en sí a las otras estructuras, al momento de reemplazar un H dado (ya fuera por un -Cl o por un -N), se procedía sólo a cambiar la distancia de unión pertinente, manteniéndose los ángulos constantes. En la Tabla VII.9 se pueden verificar los valores empleados en dichas longitudes, así como la situación espacial de ambos H agregados, pertenecientes al grupo  $-NH_2$ . En todos estos casos, se trata de valores medios, determinados a partir de las geometrías optimizadas (también por medio del MNDO) de otras anilinas y clorobencenos, pero siempre involucrando el mismo conjunto de sustituyentes (vale decir el -Cl, el -F y el  $-NH_2$ ).

Una vez realizado el cálculo S.E. para cada una de nuestras moléculas seleccionadas, procedimos a identificar en cada F final respectiva, los  $F_{ij}$  ( $i \neq j$ ) entre orbitales de valencia que nos interesaba analizar. En la Fig.VII.2 pueden reconocerse las regiones comprometidas, que se hallan indicadas mediante una línea de puntos. Acto seguido, con los datos provenientes de las siete moléculas, calculamos el valor absoluto medio de cada  $F_{ij}$  que nos concernía, hallándose dichas magnitudes reflejadas en la Tabla VII.10.

En la siguiente etapa, introducimos los  $F_{ij}$  medios en la F de cada molécula, en lugar de los primitivos valores resultantes del cálculo S.E. puro, pero respetando los signos dados por dicho cómputo MNDO. La F semisintética (FSS) así construida, fue entonces diagonalizada en un único paso no iterativo, obteniéndose un nuevo conjunto de autovectores y autovalores. Estos últimos se muestran en la Tabla VII.11, donde también se incluyen las energías orbitales MNDO, a fines de comparar.

Los nuevos datos se usaron entonces para calcular algunos parámetros moleculares, con el objeto de cotejarlos respecto a los provenientes de los cálculos MNDO. Los parámetros en cuestión consisten en la energía total ( $E_t$ ), la energía electrónica ( $E_e$ ), el potencial de ionización (P.I.) y el momento dipolar ( $\mu$ ), todos ellos reportados en la Tabla VII.12; además, tenemos las cargas atómicas netas ( $q_j$ ), las que se informan en la Tabla VII.13. También se incluyen en ambas tablas, los correspondientes valores MNDO.

Se podrá observar que en la Tabla VII.12 se informan tres valores para cada  $\mu_i$ . Esto se debe a que, si bien cabe informar el brindado por el MNDO mismo (designado (1)), a los efectos de una comparación coherente, deben considerarse realmente los valores (2) y

Tabla VII.11: Energías orbitales E, calculadas con el método MNDO y con el esquema de simulación parcial FSS para las moléculas de la Fig. VII.2 (eV)

Orbit. Nº	Molécula 1		Molécula 2		Molécula 3		Molécula 4	
	MNDO	FSS (a)	MNDO	FSS	MNDO	FSS	MNDO	FSS
1	-47.3565	-47.1768	-47.6267	-47.6697	-47.7884	-47.8128	-47.6761	-47.6799
2	-41.3187	-40.9498	-41.6667	-41.6508	-41.7001	-41.7491	-41.6722	-41.7793
3	-33.4618	-33.9159	-33.8164	-33.7727	-36.6271	-36.6381	-33.8353	-34.0755
4	-31.5816	-30.9151	-31.9557	-31.9204	-32.4998	-32.5187	-32.0005	-31.9437
5	-23.8720	-23.7943	-25.6445	-25.6579	-30.1306	-30.1807	-25.7672	-25.7362
6	-22.9435	-22.3420	-23.9345	-23.9111	-23.5633	-23.5773	-23.9236	-23.9361
7	-18.5531	-18.1118	-23.1731	-23.1731	-23.1758	-23.2320	-23.1255	-23.3032
8	-17.4749	-17.0824	-18.8245	-18.8868	-19.0811	-19.0843	-18.8100	-18.8321
9	-17.0560	-16.7911	-17.7304	-17.7790	-18.4880	-18.4716	-17.7781	-17.8828
10	-16.5998	-16.4268	-17.4737	-17.5115	-17.3945	-17.3882	-17.5141	-17.3081
11	-15.6696	-15.6228	-16.8713	-16.9436	-16.9721	-16.9762	-16.8977	-16.9133
12	-14.8482	-14.7865	-16.0082	-16.0188	-16.0717	-16.0780	-16.1274	-16.2488
13	-14.4625	-13.9548	-15.3413	-15.3799	-15.3501	-15.3619	-15.3084	-15.1804
14	-13.3245	-12.9519	-14.8703	-14.9127	-14.7770	-14.7638	-15.0449	-14.4753
15	-12.6765	-12.7583	-13.9225	-13.9113	-14.6725	-14.7007	-14.1065	-14.1217
16	-12.5969	-12.0924	-13.8191	-13.8559	-13.5928	-13.5955	-13.7799	-13.5233
17	- 9.8220	- 9.9184	-13.1284	-13.1527	-13.3400	-13.3387	-13.0651	-13.1241
18	- 9.4667	- 9.5831	-12.5835	-12.5856	-12.5098	-12.5198	-12.7413	-12.5450
19	- 0.1014	- 0.2079	-12.5750	-12.5717	-11.5874	-11.5957	-12.5278	-11.9981

(continúa)

Tabla VII.11: (continuación)

Orbit. Nº	Molécula 1		Molécula 2		Molécula 3		Molécula 4	
	MNDO	FSS	MNDO	FSS	MNDO	FSS	MNDO	FSS
20	- 0.0248	- 0.0824	-10.0474	-10.0324	- 9.7600	- 9.7804	-10.0722	-10.1482
21	2.2292	0.2920	- 9.7453	- 9.7294	- 9.5519	- 9.6036	- 9.7816	- 9.7922
22	3.5409	1.9355	- 0.4800	- 0.4616	- 0.3336	- 0.3710	- 0.4905	- 0.5339
23	3.7243	2.1296	- 0.4126	- 0.3889	- 0.1583	- 0.1784	- 0.4286	- 0.4836
24	4.0644	3.5825	0.9488	0.7689	2.0239	2.0078	0.9045	0.3192
25	4.4308	3.7760	1.8468	1.8645	3.3500	3.3014	1.8212	1.0696
26	4.5979	3.9757	3.3079	3.3115	3.6734	3.6664	3.2866	1.7782
27	4.9379	4.5684	3.5016	3.5080	3.7909	3.7972	3.5435	3.4402
28	5.1067	4.7880	3.8439	3.8621	4.0490	4.0388	4.0315	3.7385
29	5.2786	5.1017	4.1988	4.2064	4.1089	4.0675	4.1298	4.0586
30	5.4408	5.6353	4.5760	4.5840	4.5083	4.5132	4.4412	4.4590
31	5.7320	5.6757	4.6661	4.6725	4.7879	4.7786	4.7091	4.6190
32	5.7744	5.7709	4.7846	4.8168	4.8482	4.8124	4.7932	4.9214
33	6.2053	7.1132	4.9869	4.9963	4.9191	4.9028	4.9815	5.0930
34	---	---	5.3177	5.3132	5.2236	5.2048	5.2472	5.3134
35	---	---	5.4223	5.4246	5.5732	5.5713	5.3463	5.6459
36	---	---	5.7728	5.7848	5.6409	5.6473	5.7714	6.6931
37	---	---	---	---	6.0264	5.9811	---	---
38	---	---	---	---	6.4833	6.4501	---	---

(continúa)

Tabla VII.11: (continuación)

Orbit. Nº	Molécula 5		Molécula 6		Molécula 7	
	MNDO	FSS	MNDO	FSS	MNDO	FSS
1	-47.5143	-47.5742	-48.3656	-48.2432	-47.7693	-47.6929
2	-42.0662	-42.2289	-47.3908	-47.2856	-42.3782	-42.3079
3	-36.4815	-36.5474	-40.8506	-40.7806	-36.7567	-36.7346
4	-32.0407	-32.1552	-36.6675	-36.6183	-32.3918	-32.2340
5	-30.6465	-30.7273	-32.2503	-32.2247	-30.9292	-30.8943
6	-23.9885	-23.9477	-29.7666	-29.6897	-25.9519	-25.9514
7	-22.7284	-23.0487	-24.1127	-24.0252	-23.8510	-23.8028
8	-19.0665	-19.1198	-23.0871	-23.0457	-23.0844	-22.9961
9	-17.7061	-18.2413	-19.5066	-19.4225	-19.3401	-19.3226
10	-17.5623	-17.0956	-19.0530	-18.8812	-18.1998	-18.1106
11	-16.8148	-16.9251	-18.3581	-18.2607	-17.8301	-17.8486
12	-16.7417	-16.8444	-17.2727	-17.2027	-17.0860	-17.0618
13	-15.2803	-15.0556	-17.2681	-17.0936	-17.0102	-16.9611
14	-14.8832	-14.8944	-16.9034	-16.8391	-15.7385	-15.7541
15	-14.7418	-14.3578	-16.3458	-16.2556	-15.1779	-15.1406
16	-13.7024	-13.6682	-15.6236	-15.5701	-15.0983	-15.0726
17	-13.0096	-12.6764	-15.0551	-14.9927	-14.1330	-14.1299
18	-12.4321	-12.4979	-14.9099	-14.8855	-13.7829	-13.7497
19	-11.7460	-11.3990	-14.5324	-14.4051	-13.5279	-13.5218
20	- 9.8630	- 9.9684	-13.4187	-13.4028	-12.9463	-12.9285
21	- 9.4916	- 9.5754	-12.5784	-12.5332	-12.5407	-12.5137

(continúa)

Tabla VII.11: (continuación)

Orbit. Nº	Molécula 5		Molécula 6		Molécula 7	
	MNDO	FSS	MNDO	FSS	MNDO	FSS
22	- 0.2973	- 0.4119	-11.8598	-11.7951	-11.9535	-11.9111
23	- 0.2164	- 0.3309	-10.1299	-10.1180	-10.0313	- 9.8732
24	1.9855	0.4629	- 9.7285	- 9.6122	- 9.7906	- 9.7333
25	3.3794	1.9068	- 0.7328	- 0.6138	- 0.6544	- 0.5762
26	3.4367	3.4566	- 0.5619	- 0.5285	- 0.5709	- 0.4344
27	3.8379	3.6177	1.5830	1.6493	0.6308	0.5926
28	3.9333	3.9296	2.9957	3.0416	1.6508	1.7262
29	4.2671	3.9871	3.3825	3.4072	3.1348	3.1685
30	4.3526	4.2217	3.5124	3.5994	3.3738	3.3918
31	4.6833	4.6761	3.7957	3.8016	3.7468	3.8100
32	4.9398	4.8078	3.8845	4.0418	3.8093	3.8302
33	5.0388	5.0987	4.2055	4.2518	3.9254	4.0111
34	5.2254	5.3160	4.3367	4.3789	4.2925	4.3907
35	5.3846	5.5866	4.4497	4.5493	4.5295	4.5983
36	5.6614	5.8449	4.5740	4.6427	4.5664	4.6642
37	6.0128	6.3402	4.9599	4.9814	4.8792	4.9209
38	6.4232	6.8116	5.0797	5.1533	5.0339	5.0421
39	---	---	5.1294	5.2252	5.3415	5.3545
40	---	---	5.7980	5.8791	5.6244	5.6991
41	---	---	6.1863	6.2504	6.2205	6.2289

a Los valores FSS provienen de la diagonalización de la F, sin sufrir ciclo iterativo alguno.

(3), pues ellos fueron obtenidos con un mismo algoritmo independiente. Así, para calcular  $\mu(2)$  utilizamos las  $q_i$  arrojadas por el MNDO y para el caso de  $\mu(3)$ , usamos las  $q_i$  determinadas por los autovectores provenientes de la diagonalización de la FSS.

Hagamos un alto aquí y evaluemos un poco estos resultados. Habíamos comentado anteriormente (secc.VI-4) que las nuevas propuestas de transferencia-simulación, han de analizarse desde puntos de vista tales como economía, precisión y aplicabilidad. A esta altura, las ventajas con respecto a la economía de los métodos de transferencia están fuera de cuestionamiento. Baste decir que en el proceso anterior y salvando todas las diferencias del caso, los cálculos MNDO del orden de los 5' de tiempo de cómputo, se redujeron a lapsos de 40" en el esquema de semisíntesis FSS.

Con relación a la precisión alcanzada, veamos un poco qué nos sugieren las Tablas VII.12 y VII.13. Al calcular los errores relativos a los valores MNDO, el proceso FSS arroja las siguientes desviaciones aproximadas:  $\epsilon(P.I.) \sim 1\%$ ,  $\epsilon(E_e) \sim 2.5\%$  y  $\epsilon(E_t) \sim 9\%$ .

Los errores en el momento dipolar  $\mu$ , por otra parte, se exhiben en la Tabla VII.12. Para tratar de racionalizarlos, vayamos a la Tabla VII.13 y veamos que se pueden identificar algunos casos de inversión de signo MNDO/FSS:  $q_3$  en las moléculas 5 y 7, y  $q_2$  en la molécula 6. Si comparamos con las desviaciones restantes, el  $\mu$  de la molécula 5 no parece verse demasiado afectado por la inversión mencionada, debido probablemente a una compensación de errores de  $q_i$ . En el caso de las moléculas 6 y 7, sin embargo, podríamos conjeturar que las desviaciones respectivas son consecuencia de diferencias estructurales, relacionadas con los sustituyentes en  $\gamma$ . Pero si éste fuera el caso, anomalías similares deberían observarse en las moléculas 2 y 3 (ver en la Fig.VII.2 las estructuras numeradas).

Luego, pensamos que siguen persistiendo dos vías para mejorar estos resultados en general:

- a) aumentando el número de  $F_{ij}$  reemplazados en la  $F$ ; por lo menos los correspondientes a los otros vecinos  $\beta$  y  $\gamma$  de  $\alpha$  (simétricos respecto a los primeros reemplazados).
- b) implementando ciclos iterativos sucesivos, luego de realizada la síntesis de  $F$ . Esto ya se mencionó reiteradamente

Tabla VII.12: Parámetros moleculares calculados con el MNDO y a través del método semiempírico de simulación (FSS).

Moléc. <sup>a</sup>	E <sub>t</sub> (eV)		E <sub>e</sub> (eV)		PI(eV)		$\mu$ (Debye) <sup>b</sup>		ε <sub>r</sub> %
	MNDO	FSS	MNDO	FSS	MNDO	FSS	$\frac{\text{MNDO}}{(1)}$	$\frac{\text{FSS}}{(2)}$	
1	-1316.79	-1191.01	-4565.20	-4439.42	9.47	9.58	1.96	1.89	27.5
2	-1656.96	-1516.11	-5786.85	-5646.00	9.74	9.72	3.25	3.29	6.0
3	-1536.20	-1391.36	-5852.81	-5707.96	9.55	9.60	1.63	2.02	6.0
4	-1657.05	-1519.12	-5723.20	-5585.27	9.78	9.79	1.91	1.95	2.5
5	-1536.22	-1394.68	-5778.70	-5637.16	9.49	9.58	0.40	1.72	9.0
6	-2001.51	-1823.84	-7364.91	-7187.24	9.73	9.61	1.57	0.23	74.0
7	-1876.18	-1712.12	-7168.72	-7004.66	9.79	9.73	1.85	3.22	13.0

<sup>a</sup> Los números corresponden a los mostrados en la Fig.VII.2 .

<sup>b</sup> Las columnas (1) y (2) se obtuvieron con las q<sub>i</sub> del MNDO; las columnas (2) y (3) , a su vez, mediante un algoritmo común independiente.

Tabla VII.13: Cargas atómicas netas ( $q_i$ ) calculadas por el método MNDO y a través del esquema de simulación parcial de la F (matriz de Fock semisintética FSS) a,b

q At. N°	Molécula 1		Molécula 2		Molécula 3		Molécula 4	
	MNDO	FSS	MNDO	FSS	MNDO	FSS	MNDO	FSS
q 1	0.14612	0.22569	0.14807	0.14484	0.10328	0.10457	0.15992	0.20452
q 2	-0.08803	-0.04560	0.04973	0.05327	-0.03266	-0.05871	-0.09430	-0.13760
q 3	-0.03596	-0.02933	-0.03958	-0.04846	0.00146	0.01781	0.10646	0.06951
q 4	-0.07122	-0.06838	-0.06115	-0.06113	-0.06746	-0.06757	-0.07528	-0.08063
q 5	-0.03677	-0.04316	-0.03767	-0.03971	-0.04092	-0.03699	-0.02613	-0.02239
q 6	-0.08729	-0.14576	-0.07753	-0.07915	-0.07324	-0.06783	-0.08863	-0.08183
q 7	-0.18046	-0.23496	-0.16925	-0.17606	-0.18512	-0.17767	-0.17412	-0.17473
q 8	0.07790	0.08293	(Cl)-0.12236	-0.10292	(N)-0.18723	-0.19534	0.09264	0.11573
q 9	0.06641	0.06676	0.08065	0.08053	0.08189	0.08201	(Cl)-0.13778	-0.12986
q 10	0.06505	0.06461	0.07225	0.07215	0.06898	0.06914	0.07972	0.07847
q 11	0.06549	0.06780	0.07104	0.07101	0.06727	0.06737	0.07311	0.07315
q 12	0.07875	0.05943	0.08580	0.08565	0.07984	0.08007	0.08439	0.08564
q 13	--	--	--	--	0.09132	0.09109	--	--
q 14	--	--	--	--	0.09258	0.09234	--	--

(continúa)



Tabla VII.13: (continuación)

At. N°	Molécula 5		Molécula 6		Molécula 7	
	MNDO	FSS	MNDO	FSS	MNDO	FSS
q <sub>1</sub>	0.15815	0.16632	0.09109	0.13167	0.16208	0.15042
q <sub>2</sub>	-0.12706	-0.17114	-0.00616	0.00527	0.00340	0.07656
q <sub>3</sub>	0.01279	-0.01930	-0.03199	-0.03633	0.01806	-0.01877
q <sub>4</sub>	-0.03073	-0.03022	0.14666	0.14018	-0.02438	-0.02583
q <sub>5</sub>	-0.03540	-0.03118	-0.07409	-0.07447	-0.03406	-0.04326
q <sub>6</sub>	-0.08898	-0.06285	-0.04781	-0.06862	-0.08236	-0.09144
q <sub>7</sub>	-0.17901	-0.17778	-0.18135	-0.17517	-0.16795	-0.17574
q <sub>8</sub>	0.07445	0.10214	(N)-0.18665	-0.21020	(Cl) -0.12650	-0.12033
q <sub>9</sub>	(N) -0.18631	-0.17897	0.09932	0.09905	(N) -0.19697	-0.19794
q <sub>10</sub>	0.08041	0.07924	(F)-0.17414	-0.17483	0.08744	0.08713
q <sub>11</sub>	0.06971	0.06992	0.08484	0.08471	0.07485	0.07474
q <sub>12</sub>	0.08060	0.08222	0.08690	0.08665	0.08739	0.08702
q <sub>13</sub>	0.08492	0.08501	0.09601	0.09539	0.09884	0.09806
q <sub>14</sub>	0.08647	0.08659	0.09736	0.09671	0.10017	0.09939

a Datos correspondientes a las moléculas de la Fig.VII.2

b Los átomos 13 y 14 son los H del grupo -NH<sub>2</sub>, sin tener en cuenta su posición en la molécula. En cambio, los Cl, F y N (entre paréntesis), adoptan la numeración del H al que reemplazan. (véase la Fig.VII.3 para la estructura modelo)

(seccs. VI-4 y VII-2), como uno de los procedimientos alternativos para la nueva  $F$ .

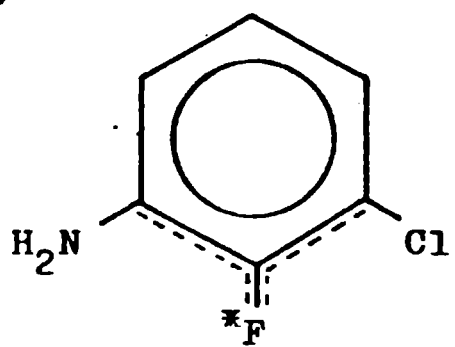
La primera vía se considera efectiva gracias a la compensación de errores en los  $F_{ij}$  <sup>(132)</sup>; la segunda se basa en observaciones precedentes (secc. VII-2 y ref. (188)), según las cuales en ocho ciclos a lo sumo, se alcanzaron los valores puramente semiempíricos.

Por último, con referencia a la aplicabilidad, hicimos unas pruebas transfiriendo nuestro conjunto de parámetros a un nuevo grupo de aromáticos, relacionados estructuralmente con los del grupo original de la Fig.VII.2 y que se muestran en la Fig.VII.4. Allí es posible verificar que se trata de bencenos y naftalenos, sustituidos con los elementos ya conocidos ( $-Cl$ ,  $-F$  y  $-NH_2$ ) en diferentes posiciones y ejerciendo por ende distintas influencias sobre nuestra región clave, vecina al  $^*F$ . Desde el punto de vista de su estructura, las moléculas se distinguen por lo siguiente: la 'a' no posee ningún  $H^r$ , en tanto que la 'b' presenta ambos posibles y se halla sustituida por los mismos grupos que la primera, pero en posición meta-. Las dos son bencenos. En cuanto a la 'c', vemos que se trata de la recíproca de 'a' en su versión naftaleno, puesto que no encontramos  $H^r$ . Análogamente, la 'd' es la recíproca compleja de la 'b'. El sustituyente  $-Cl$ , presuntamente no debe influir en forma significativa, pero lo incluimos a modo de prueba. La 'e' finalmente, es una composición donde tenemos un naftaleno con un  $H^r$  respecto al  $^*F$ , un sustituyente en meta- sobre el mismo anillo y el anillo lateral sustituido a distancia.

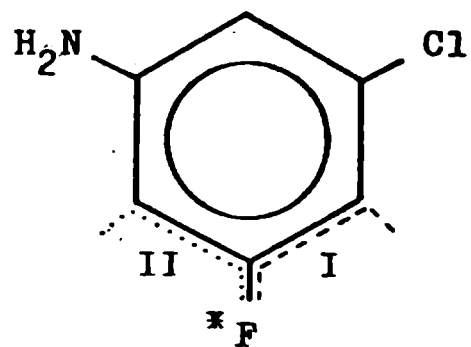
Nota: incluimos el detalle escrito de las estructuras, con el propósito de reflejar el criterio de selección de las moléculas de aplicación.

A excepción de la primera, sobre el resto de las moléculas de la Fig.VII.4, se llevaron a cabo dos análisis. El primero (I) abarca el reemplazo de los  $F_{ij}$  correspondientes a la región marcada con una línea cortada solamente. El segundo (II) comprende la región anterior (I), más la región señalada mediante línea de puntos. Aclaremos que la geometría empleada es la misma que se utilizó para los estudios primitivos. Esto quiere decir que tomamos los datos pertenecientes al  $F$ -benceno obtenidos con el MNDO, duplicando los parámetros

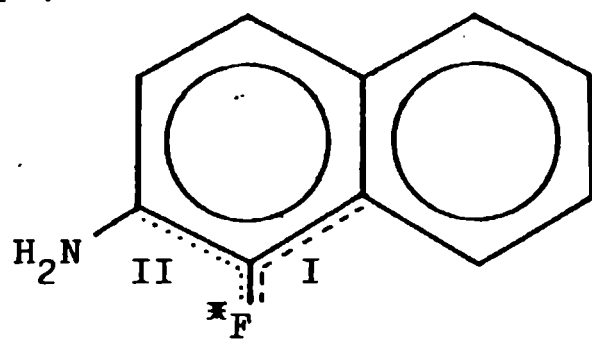
a)



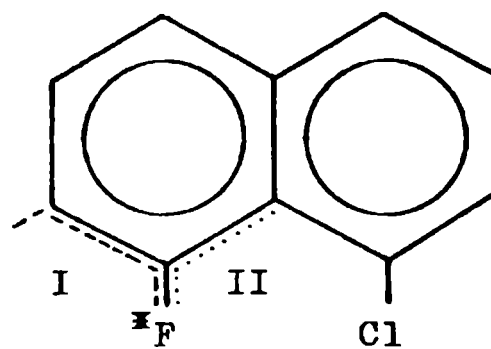
b)



c)



d)



e)

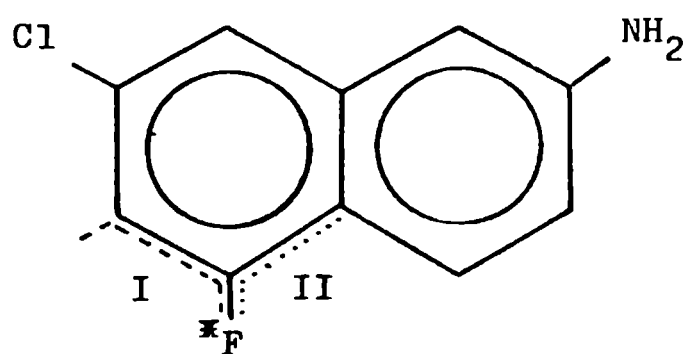


Fig.VII.4

en el caso de los naftalenos. Para despejar cualquier duda, en la Tabla VII.14 exponemos los datos geométricos de la molécula 'e', a modo de ejemplo; la estructura pertinente, es extensible a las otras moléculas que nos ocupan, salvo cambios menores. La numeración atómica se corresponde con la de la Fig.VII.5 y el procedimiento seguido para el reemplazo de los H por otros sustituyentes mono- y poli-atómicos, coincide con el obedecido en el estudio previo, valiendo las mismas aclaraciones entonces realizadas, referidas a las distancias interatómicas, ángulos y situación espacial de los hidrógenos del  $-NH_2$  (Tabla VII.9).

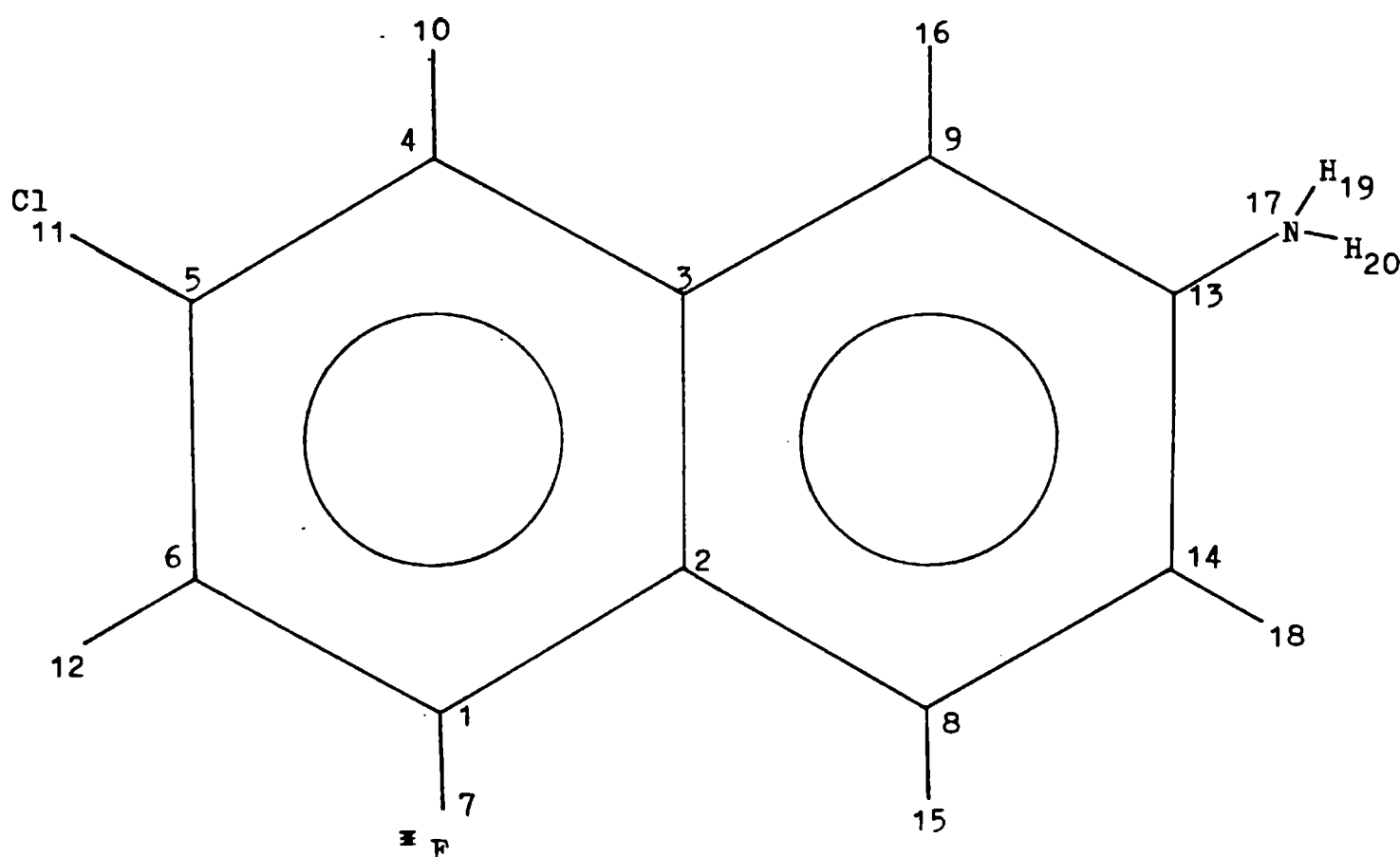


Fig.VII.5

El esquema general seguido consistió en calcular las estructuras con el método MNDO, sin optimización de las geometrías; reemplazar luego en la  $F$  los  $F_{ij}$  paramétricos de la Tabla VII.10 y proceder entonces a la diagonalización de la  $FSS$  obtenida. Los autovalores de ambos tipos de cálculo para cada molécula, se informan en las tablas VII.15 a VII.19. Cabe aclarar que para las moléculas 'c', 'd' y 'e',

Tabla VII.14: Geometría correspondiente a la molécula 'e' en el cálculo FSS(a)(b)

Atomo	Carga atómica	Long. Unión	Ang. Unión	Ang. Diedro	J	K	L
Nº	Z	(Å)	(º)	(º)			
		J---I	K--J--I	L--K--J--I			
1	6	....	.....	.....	.....		
2	6	1.4220	.....	.....	1		
3	6	1.4040	119.617	.....	2	1	
4	6	1.4070	120.190	0.022	3	2	1
5	6	1.4054	120.251	0.010	4	3	2
6	6	1.4048	120.633	0.050	5	4	3
7	9	1.3255	119.927	179.979	1	2	3
8	6	1.4220	119.896	179.997	2	3	4
9	6	1.4054	120.049	180.018	3	4	5
10	1	1.0900	119.968	180.016	4	5	6
11	17	1.7630	119.506	179.953	5	6	1
12	1	1.0892	120.869	180.216	6	1	2
13	6	1.4070	120.251	0.010	9	3	2
14	6	1.4048	120.633	0.050	13	9	3
15	1	1.0900	119.927	179.979	8	2	3
16	1	1.0900	119.968	180.016	9	13	14
17	7	1.4175	119.506	179.953	13	14	8
18	1	1.0892	120.869	180.216	14	8	2
19	1	1.0075	112.500	-32.000	17	13	9
20	1	1.0070	113.000	32.000	17	13	14

(a) La numeración atómica corresponde a la de la Fig.VII.5

(b) I, J, K y L indican los átomos respecto a los cuales se definen los parámetros

Tabla VII.15: Autovalores MNDO y FSS para la molécula a (eV)

Orbital N°	MNDO	FSS
1	-47.7035	-48.7280
2	-41.9477	-41.0407
3	-36.6776	-36.6039
4	-32.5765	-32.3994
5	-30.1258	-30.3017
6	-25.6636	-25.4833
7	-23.5009	-23.6279
8	-23.2310	-22.3843
9	-18.8921	-19.3439
10	-18.3425	-18.1899
11	-18.1982	-17.8685
12	-16.8969	-16.9758
13	-16.6455	-16.7535
14	-16.2621	-15.9192
15	-15.7231	-15.6745
16	-14.7894	-14.6684
17	-14.0933	-14.0687
18	-13.9482	-13.9304
19	-13.3607	-13.2917
20	-13.1502	-12.7450
21	-12.6402	-11.8381
22	-11.8080	-11.5576
23	- 9.8175	- 9.7631
24	- 9.3391	- 9.3669
25 (a)	- 0.5053	- 2.2420
26	- 0.4070	- 0.4623
27	0.9260	- 0.3729
28	1.7966	0.6744
29	3.0145	1.6258
30	3.3909	1.8446
31	3.6869	3.3218
32	3.8419	3.6307
33	4.3745	3.8828
34	4.4945	4.2979
35	4.6587	4.6574
36	4.7995	5.0614
37	5.2587	5.1695
38	5.2845	5.3237
39	5.5525	5.3432
40	5.7318	5.9489
41	5.9403	11.5636

(a) Orbitales desocupados

Tabla VII.16: Autovalores MNDO y FSS para la molécula b (eV)

Orbital		F S S	
Nº	MNDO	(I)	(II)
1	-47.7144	-47.6905	-48.9674
2	-42.2912	-42.3710	-41.6277
3	-36.3908	-36.5695	-36.7603
4	-32.4276	-32.4463	-31.9074
5	-30.5543	-30.6172	-30.6458
6	-25.7999	-25.7721	-25.8576
7	-23.4213	-23.5716	-23.5100
8	-23.1474	-23.1775	-22.3029
9	-18.9816	-18.9822	-18.6860
10	-18.3434	-18.5915	-18.2999
11	-17.7794	-17.3289	-17.5073
12	-16.9841	-17.1488	-16.9702
13	-16.9050	-16.9333	-16.9302
14	-16.7365	-16.7548	-16.3357
15	-15.7193	-15.5953	-15.3756
16	-14.9241	-14.5450	-14.3285
17	-14.2612	-14.2553	-14.1357
18	-13.8237	-13.7155	-13.4979
19	-13.4694	-13.3163	-13.3047
20	-13.1577	-13.1299	-12.5143
21	-12.7833	-12.0662	-11.8839
22	-11.6741	-11.7163	-11.5119
23	- 9.8535	- 9.9016	- 9.9074
24	- 9.4499	- 9.5042	- 9.5102
25 (a)	- 0.5135	- 0.6006	- 2.6924
26	- 0.4192	- 0.4729	- 0.6364
27	0.8807	0.3343	- 0.4854
28	1.7552	1.0526	0.1151
29	2.9396	1.6947	0.9158
30	3.4120	2.9799	1.6159
31	3.7815	3.5824	1.6677
32	4.1296	3.9129	3.0745
33	4.2614	4.3128	4.0454
34	4.4767	4.5257	4.1240
35	4.6691	4.6745	4.5108
36	4.7982	4.7201	4.6906
37	4.8714	4.8894	4.9292
38	5.1647	5.5561	5.6099
39	5.6212	5.7154	5.7870
40	5.7588	5.8109	6.5959
41	5.8403	6.6292	11.2181

(a) Orbitales desocupados

Tabla VII.17: Autovalores MNDO y FSS para la molécula c (eV)

Orbital N°	MNDO	F S S	
		(I)	(II)
1	-47.7124	-48.9467	-48.9682
2	-43.5642	-43.4166	-43.4170
3	-39.6739	-39.2475	-39.2738
4	-35.6167	-35.5302	-35.5510
5	-33.9659	-34.0611	-34.0616
6	-31.5039	-31.7704	-31.7915
7	-29.0144	-29.0167	-29.0474
8	-24.6035	-24.5032	-24.5080
9	-23.5438	-23.5814	-23.6011
10	-22.3587	-21.9734	-21.9702
11	-19.3139	-19.4554	-19.5332
12	-18.3510	-18.7283	-18.7421
13	-18.2725	-17.6860	-17.6849
14	-17.1105	-17.4748	-17.4956
15	-16.6156	-16.9667	-16.9197
16	-16.5393	-16.3618	-16.3626
17	-15.9577	-16.0243	-16.0256
18	-15.7146	-15.5206	-15.5406
19	-15.0957	-15.0902	-15.0941
20	-14.3524	-14.4595	-14.4665
21	-14.1330	-14.3282	-14.3331
22	-13.7226	-13.8313	-13.7843
23	-13.6340	-13.1177	-13.1189
24	-12.7802	-12.7868	-12.7915
25	-12.6519	-12.6910	-12.7383
26	-12.4382	-11.3480	-11.3555
27	-11.0257	-11.0443	-11.0509
28	-10.2711	-10.5784	-10.4163
29	- 9.2448	- 9.2865	- 9.3446
30	- 8.3597	- 8.2823	- 8.3721
Orbitales desocupados			
31	- 0.8084	- 2.0114	- 2.1122
32	- 0.2436	- 0.9187	- 0.9782
33	0.6568	- 0.3037	- 0.3989
34	1.5280	0.6608	0.5060
35	2.6656	1.4300	1.3629
36	3.3123	1.5581	1.5162
37	3.4641	2.6511	2.5566
38	3.7687	3.4307	3.4549
39	3.9856	3.6621	3.6626
40	4.1689	3.6821	3.6890
41	4.3581	4.1522	4.1523
42	4.6482	4.3734	4.3748
43	4.7298	4.4590	4.4659
44	4.7544	4.6815	4.6815
45	4.9290	4.7432	4.7431
46	5.1569	5.1256	5.1253
47	5.1766	5.3458	5.3450
48	5.4856	5.4178	5.4077
49	5.5420	5.4629	5.4619
50	5.6519	5.5674	5.5674



Tabla VII.18: Autovalores MNDO y FSS para la molécula d (eV)

Orbital Nº	MNDO	F S S	
		(I)	(II)
1	-47.8018	-49.1263	-49.1469
2	-43.7959	-43.5788	-43.5889
3	-39.1574	-38.8776	-38.8718
4	-34.4878	-34.2305	-34.3090
5	-33.1602	-33.6413	-33.6550
6	-30.2998	-29.6143	-29.6209
7	-25.6438	-25.7160	-25.7063
8	-24.3838	-24.5248	-24.5310
9	-24.2462	-23.7026	-23.6945
10	-22.2958	-21.9816	-21.9575
11	-19.3603	-19.2242	-19.1897
12	-18.3989	-18.3923	-18.3739
13	-17.7154	-17.5586	-17.5460
14	-17.0304	-16.9357	-16.9645
15	-16.6918	-16.7252	-16.7335
16	-16.2438	-16.2137	-16.2139
17	-15.5812	-15.4551	-15.4229
18	-15.4226	-15.4363	-15.3957
19	-14.7040	-14.7643	-14.7593
20	-14.1167	-14.1833	-14.1869
21	-14.1010	-14.1337	-14.1866
22	-13.9259	-13.2711	-13.2622
23	-13.0900	-13.2115	-13.2054
24	-13.0498	-13.0406	-13.0695
25	-12.9598	-12.3033	-12.2990
26	-12.0131	-11.6391	-11.6434
27	-11.6779	-11.3466	-11.3283
28	-10.4784	-10.4931	-10.6494
29	- 9.8185	- 9.8062	- 9.7825
30	- 8.6481	- 8.6260	- 8.6161
Orbitales desocupados			
31	- 1.0457	- 2.2576	- 2.2590
32	- 0.4992	- 1.2357	- 1.2461
33	0.3786	- 0.4857	- 0.4505
34	1.1735	0.2433	0.4064
35	1.3439	1.1278	1.1302
36	2.4069	1.2670	1.2674
37	3.3616	1.2943	1.2845
38	3.4397	2.3459	2.4486
39	3.7809	3.4345	3.4697
40	3.9952	3.5701	3.5959
41	4.1841	3.9346	3.9500
42	4.3927	4.1873	4.1695
43	4.4801	4.2339	4.2320
44	4.6990	4.4436	4.4781
45	4.7719	4.7765	4.7762
46	5.0266	4.8260	4.8320
47	5.1221	4.9959	5.0131
48	5.2136	5.2005	5.2137
49	5.3031	5.3020	5.3257
50	5.4234	5.4574	5.4590

Tabla VII.19: Autovalores MNDO y FSS para la molécula e (eV)

Orbital Nº	MNDO	F S S	
		(I)	(II)
1	-47.9843	-49.1506	-49.1725
2	-44.0421	-43.8267	-43.8545
3	-39.8945	-39.5162	-39.5209
4	-35.8879	-36.1492	-36.1872
5	-34.2435	-34.0576	-34.0500
6	-31.3332	-31.1956	-31.2680
7	-29.8108	-29.5425	-29.5445
8	-25.8159	-25.6780	-25.6765
9	-24.4395	-24.4713	-24.4862
10	-23.6194	-23.5404	-23.5199
11	-22.6070	-21.9869	-21.9658
12	-19.4996	-19.3678	-19.3640
13	-18.5721	-18.4762	-18.4538
14	-18.2475	-18.1143	-18.1081
15	-17.6337	-17.3824	-17.3792
16	-17.0220	-16.9415	-16.9595
17	-16.9190	-16.9297	-16.9394
18	-16.6040	-16.3400	-16.3433
19	-15.5021	-15.4474	-15.4277
20	-15.2692	-15.0643	-15.0346
21	-14.9109	-14.8424	-14.8419
22	-14.7586	-14.6879	-14.6887
23	-14.2301	-14.2315	-14.2723
24	-14.1262	-13.8637	-13.8497
25	-13.6571	-13.6196	-13.6252
26	-13.0905	-13.2937	-13.2794
27	-12.8743	-12.7941	-12.7814
28	-12.6675	-12.5101	-12.5863
29	-12.4992	-11.6534	-11.6527
30	-11.1052	-11.1221	-11.1125
31	-10.5602	-10.5241	-10.6002
32	- 9.4265	- 9.4773	- 9.5445
33	- 8.6586	- 8.6325	- 8.5978
Orbitales desocupados			
34	- 1.0973	- 2.4862	- 2.4894
35	- 0.5567	- 1.3126	- 1.3132
36	0.3702	- 0.5970	- 0.5762
37	1.0066	0.2573	0.4076
38	1.2061	0.8692	0.8707
39	2.3491	1.0916	1.0998
40	3.1112	1.2571	1.2559
41	3.2986	2.2927	2.3948
42	3.6456	3.1390	3.1431
43	3.8745	3.4021	3.4069
44	4.1119	3.7956	3.7851
45	4.2323	4.0790	4.0374
46	4.4117	4.2290	4.2365
47	4.5219	4.3042	4.3067
48	4.6319	4.4442	4.4243
49	4.7022	4.6875	4.7080
50	4.8937	4.8019	4.8274

el número de autovalores es de 56, 54 y 59 respectivamente. Se informan sólo los primeros cincuenta, pues ése es el número de ellos que arroja el MNDO, acorde con el modo en que fue diseñado el método. Esto no debe preocuparnos a los fines esencialmente prácticos, pues los orbitales ocupados en las moléculas mencionadas, llegan a treinta para las dos primeras y a treinta y tres para la tercera; los restantes se hallan vacantes.

Esta vez también se observó una importante disminución del tiempo necesario para el cálculo FSS, el cual rondó en el orden de  $1/7$  del exigido para el cómputo MNDO. Tuvimos un  $t(\text{MNDO})$  máximo de casi 2' (para la molécula 'e'), que se redujo a un  $t(\text{FSS})$  de aproximadamente 15" (13" para la situación (I) y 17" para la (II)).

En la Tabla VII.20 reportamos las cargas atómicas netas, obtenidas para nuestras moléculas de aplicación. Nuevamente en este caso se observan algunas inversiones de signo MNDO/FSS:  $q_2$  en 'd'(I)/(II) y 'e'(II);  $q_6$  en 'a' y 'c'(II) y finalmente  $q_8$  en 'e'(I). Un poco más adelante habremos de referirnos a este aspecto en extenso.

Tal como hicimos antes con las moléculas 1 á 7 de la Fig.VII.2, aquí también calculamos los parámetros químicos de entonces: la energía total (Tabla VII.21), la energía electrónica (Tabla VII.22), el potencial de ionización (Tabla VII.23) y el momento dipolar (Tabla VII.24). En cada caso reportamos el error porcentual de los valores FSS, relativos a los MNDO. Dichos errores se informan con una precisión mayor a la formalmente razonable, con el mero objeto de poder señalar algunas tendencias generales de los resultados.

Veamos: se puede comprobar que los porcentajes de error obtenidos, son en todos los casos menores o a lo sumo iguales que en los estudios preliminares. Dijimos en aquella oportunidad por ejemplo, que la  $E_t$  presentaba un error de  $\sim 9\%$ ; ahora tenemos un promedio de 8.7%. La  $E_e$  por su parte, presenta aquí un error de  $\sim 2\%$  frente al 2.5% anterior. El P.I. mientras tanto, sufre un error medio de 0.5%, cuando el precedente era algo menor del 1%. Para los  $\mu$  finalmente, los errores en los estudios preliminares variaban entre un mínimo de 2% y un máximo de 74%; la cota superior actual marca un 18.5% (inversiones de  $q_i$  incluidas).

Resumiendo, podríamos decir que los errores comparativamente se conservan, insinuándose en buena parte de los casos una leve tendencia a disminuir con el proceso (II). Esto daría sustento a la sugerencia que hicimos al final de la evaluación de los resultados preli-

Tabla VII.20: Cargas atómicas netas para las moléculas de la Fig.VII.4, calculadas con los métodos MNDO y FSS. (a)

át.Nº	Molécula a		Molécula b	
	MNDO	FSS	MNDO	FSS(II)
q <sub>1</sub>	0.10672	0.12041	0.18788	0.20311
q <sub>2</sub>	0.07945	0.11577	-0.12372	-0.16023
q <sub>3</sub>	-0.07064	-0.07026	0.13362	0.09726
q <sub>4</sub>	-0.03137	-0.03165	-0.11487	-0.11659
q <sub>5</sub>	-0.07832	-0.14633	0.08012	0.08238
q <sub>6</sub>	0.03338	-0.00714	-0.12899	-0.11263
q <sub>7</sub>	-0.16983	-0.20989	-0.17270	-0.17355
q <sub>8</sub>	Cl/-0.12045	-0.08916	0.09301	0.12604
q <sub>9</sub>	0.08109	0.08134	Cl/-0.13579	-0.12784
q <sub>10</sub>	0.07258	0.07333	0.08268	0.08152
q <sub>11</sub>	0.07402	0.06675	N/ -0.22490	-0.22447
q <sub>12</sub>	N/ -0.21910	-0.14966	0.08730	0.08846
q <sub>13</sub>	0.11675	0.12290	0.11782	0.11788
q <sub>14</sub>	0.12573	0.12354	0.11863	0.11867
(continúa)				

Tabla VII.20: (continuación)

át.Nº	Molécula c			Molécula d		
	MNDO	FSS(I)	FSS(II)	MNDO	FSS(I)	FSS(II)
q 1	0.10938	0.07236	0.09675	0.17021	0.11822	0.11866
q 2	-0.03676	-0.01935	-0.02301	-0.07475	0.01075	0.03512
q 3	-0.04355	-0.02594	-0.01820	-0.01029	-0.01081	-0.02212
q 4	-0.02486	-0.01608	-0.01700	-0.05827	-0.04560	-0.04470
q 5	-0.07137	-0.12495	-0.11346	-0.03151	-0.09663	-0.09709
q 6	0.02394	0.00081	-0.06063	-0.08570	-0.13442	-0.13668
q 7	-0.17953	-0.21353	-0.20977	-0.16721	-0.20686	-0.20750
q 8	-0.03991	-0.02148	-0.01711	0.10324	0.10927	0.09976
q 9	-0.04071	-0.04022	-0.03999	-0.05016	-0.04813	-0.04942
q 10	0.06550	0.06676	0.06675	0.06729	0.06841	0.06829
q 11	0.06847	0.06134	0.06138	0.06733	0.06136	0.06136
q 12	N/-0.22087	-0.14159	-0.01362	0.08168	0.18408	0.18395
q 13	-0.05633	-0.05278	-0.04973	-0.04109	-0.04140	-0.04239
q 14	-0.05057	-0.04891	-0.04878	-0.06058	-0.05762	-0.05738
q 15	0.07453	0.07488	0.07488	Cl/-0.12399	-0.12385	-0.12388
q 16	0.06186	0.06207	0.06207	0.06748	0.06752	0.06739
q 17	0.06096	0.06099	0.06099	0.06757	0.06760	0.06760
q 18	0.06536	0.06578	0.06579	0.07876	0.07908	0.07900
q 19	0.11274	0.11981	0.11963	----	----	----
q 20	0.12175	0.11999	0.12009	----	----	----

(continúa)

Tabla VII.20: (continuación)

q <sub>at.</sub> Nº	Molécula e		
	MNDO	FSS(I)	FSS(II)
q <sub>1</sub>	0.18326	0.17377	0.17377
q <sub>2</sub>	-0.09570	-0.01601	0.00032
q <sub>3</sub>	0.01522	0.01817	0.01351
q <sub>4</sub>	-0.06729	-0.05919	-0.05971
q <sub>5</sub>	0.11140	0.06646	0.06711
q <sub>6</sub>	-0.10500	-0.24232	-0.24561
q <sub>7</sub>	-0.17400	-0.20254	-0.20324
q <sub>8</sub>	-0.00085	0.00701	-0.00065
q <sub>9</sub>	-0.09674	-0.09641	-0.09707
q <sub>10</sub>	0.07868	0.08019	0.08011
q <sub>11</sub>	Cl/-0.14214	-0.15397	-0.15405
q <sub>12</sub>	0.09209	0.21914	0.21913
q <sub>13</sub>	0.06389	0.06505	0.06534
q <sub>14</sub>	-0.08478	-0.08209	-0.08174
q <sub>15</sub>	0.07745	0.07751	0.07751
q <sub>16</sub>	0.07036	0.07039	0.07036
q <sub>17</sub>	N/-0.22777	-0.22749	-0.22728
q <sub>18</sub>	0.07211	0.07246	0.07232
q <sub>19</sub>	0.11475	0.11477	0.11479
q <sub>20</sub>	0.11506	0.11509	0.11510

(a) Para las moléculas 'a' y 'b', la numeración atómica es la de la Fig.VII.3 y los H 13 y 14 pertenecen al -NH<sub>2</sub>. Para el resto, la numeración es la de la Fig.VII.5 y los H 19 y 20 son los del -NH<sub>2</sub>. El -Cl y el -N adoptan el número del H al que reemplazan.

**Tabla VII.21:** Energía total calculada con los métodos MNDO y FSS; error relativo al valor MNDO

Moléc. <sup>a</sup>	E <sub>t</sub> ( e V )			ε %	
	MNDO	FSS(I)	FSS(II)	(I)	(II)
a	-1878.53	-1722.08	----	8.33	--
b	-1878.65	-1718.83	-1729.34	8.51	7.95
c	-2077.28	-1884.48	-1885.54	9.28	9.23
d	-2195.48	-2000.10	-2000.91	8.90	8.86
e	-2417.59	-2210.17	-2208.48	8.58	8.65

<sup>a</sup> Las designaciones moleculares corresponden a las de la Fig.VII.4

**Tabla VII.22:** Energía electrónica obtenida con los métodos MNDO y FSS; error relativo al valor MNDO

Moléc. <sup>a</sup>	E <sub>e</sub> ( e V )			ε %	
	MNDO	FSS(I)	FSS(II)	(I)	(II)
a	-7155.03	-6998.58	----	2.19	--
b	-7027.36	-6867.54	-6878.05	2.28	2.12
c	-9999.63	-9806.84	-9807.90	1.93	1.92
d	-10068.24	-9872.86	-9873.66	1.94	1.93
e	-11376.23	-11168.81	-11167.13	1.82	1.84

<sup>a</sup> Las designaciones moleculares corresponden a las de la Fig.VII.4

minares, en cuanto a que los resultados generales podrían mejorarse aumentando el número de  $F_{ij}$  reemplazados. Hay sin embargo dos situaciones que parecerían contradecirnos: una es el error (II) apenas algo mayor que se observa en algunos P.I. y la otra es la tendencia en el mismo sentido, más manifiesta, para los  $\mu$ . La primera será discutida a la luz del análisis que efectuaremos de las desviaciones cuadráticas medias (dcm) de las energías orbitales (pero también analizaremos las dcm de las  $q_i$ ). En cuanto a la segunda, cabe primero destacar que, si bien es cierto que los errores en  $\mu$ (II) son mayores que en  $\mu$ (I), nunca se alcanzan esos máximos obtenidos ya en primera instancia, en el grupo de estructuras precedente. Esto habla en favor del conjunto de  $F_{ij}$  empleado en el procedimiento FSS, pues deberá te-

Tabla VII.23: Potencial de ionización hallado con los métodos MNDO y FSS; error relativo al valor MNDO

Moléc. <sup>a</sup>	P.I. (eV)			$\epsilon$ %	
	MNDO	FSS(I)	FSS(II)	(I)	(II)
a	9.34	9.37	----	0.32	----
b	9.45	9.50	9.51	0.53	0.63
c	8.36	8.28	8.37	0.96	0.12
d	8.65	8.63	8.62	0.23	0.35
e	8.66	8.63	8.60	0.35	0.69

<sup>a</sup> Las designaciones corresponden a las de la Fig.VII.4

Tabla VII.24: Momento dipolar determinado por los métodos MNDO y FSS; error relativo a los valores MNDO(2)

Moléc. <sup>a</sup>	$\mu$ (Debye) <sup>b</sup>				$\epsilon$ %	
	MNDO		FSS			
	(1)	(2)	(I)	(II)	(I)	(II)
a	3.59	3.35	2.68	--	0.2	--
b	2.53	2.21	2.19	1.79	0.9	19.0
c	2.45	1.87	1.84	2.03	1.6	8.6
d	3.43	3.45	3.42	3.35	0.9	2.9
e	2.95	2.76	3.27	3.27	18.5	18.5

<sup>a</sup> Las designaciones corresponden a las de la Fig.VII.4

<sup>b</sup>  $\mu(1)$  y  $\mu(2)$  se hallaron con las  $q_i$  del MNDO;  $\mu(2)$ ,  $\mu(I)$  y  $\mu(II)$  se calcularon con un algoritmo independiente.

nerse en cuenta que el grupo molecular que recién estudiamos, comprende todas estructuras nuevas, no utilizadas en el proceso de generación de parámetros  $F_{ij}$ . En segundo lugar, queremos destacar que es lícito pensar en la existencia de otros factores que podrían incidir sobre la distribución de  $q_i$  obtenida y por ende, en los valores de  $\mu$  también. Los mismos podrían incluso erigirse en los justificativos de las inversiones de signo de las  $q_i$  que poco antes mencionamos que íbamos a discutir. Vamos a abocarnos a ello, a continuación.



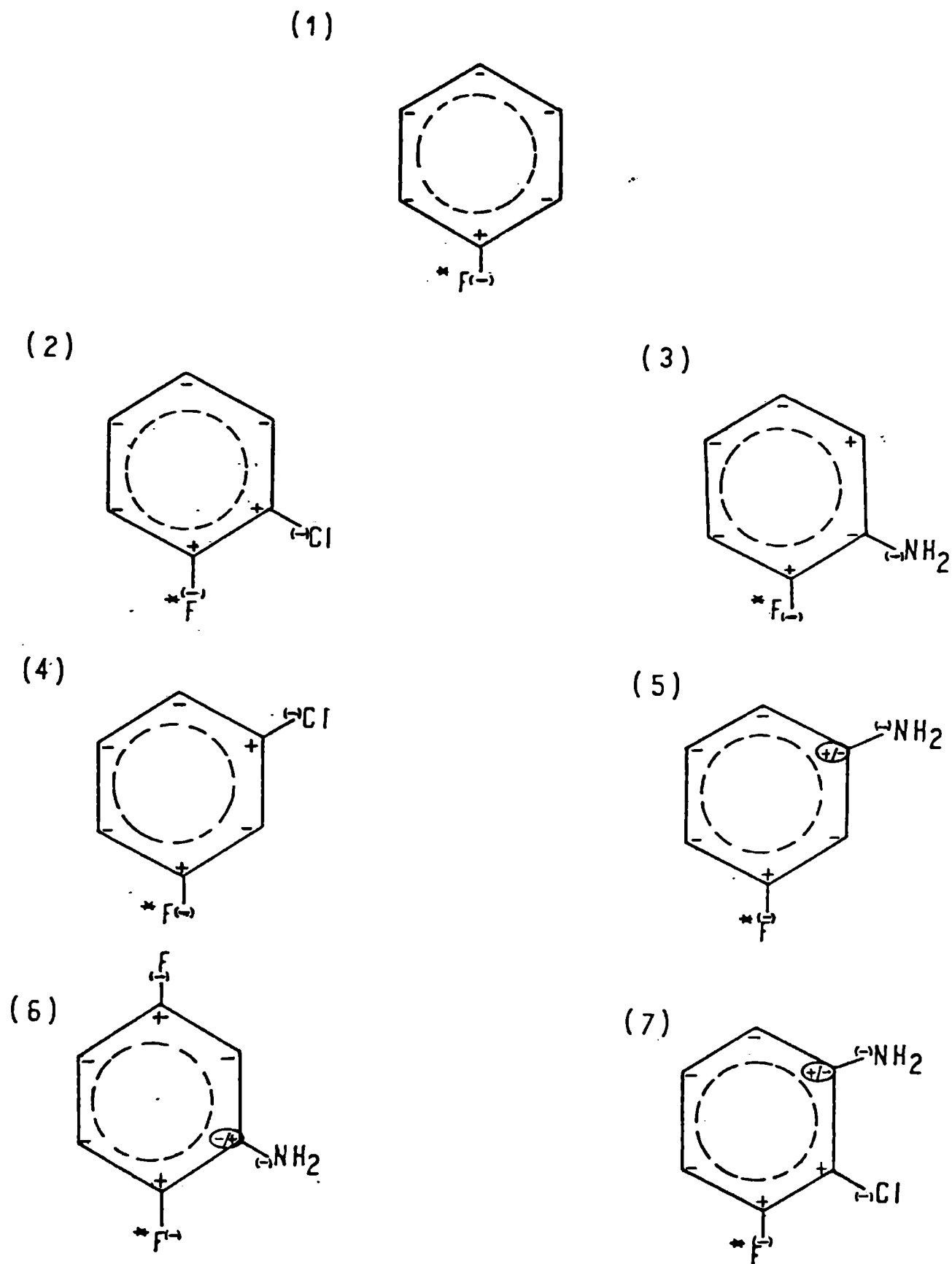
A la vista de los resultados obtenidos para ambos grupos de moléculas estudiadas (esto es 1 á 7 de la Fig.VII.2 y las 'a' a 'e' de la Fig.VII.4), notamos una tendencia a que las inversiones aludidas se presenten sobre los C unidos al sustituyente  $-\text{NH}_2$  (ver figuras VII.6 y VII.7). Esto sin embargo no es definitivo ni excluyente, pues puede verificarse que tanto la molécula 3 del primer conjunto como la 'b' del segundo, contienen un grupo  $-\text{NH}_2$  y no presentan ninguna inversión de signo en sus  $q_i$ . Inversamente, en la molécula 'd' tenemos inversión sin  $-\text{NH}_2$  presente y en la 'e' tenemos una situación intermedia, pues existe un  $-\text{NH}_2$  pero las dos inversiones producidas se hallan sobre C relativamente lejanos al mismo.

Estos aspectos no parecerían incidir preponderantemente sobre la mayoría de los resultados referidos a los parámetros químicos calculados, pero insinuarían que, si se desea eludir tales inversiones de signo en las  $q_i$  de las moléculas objeto (e incluso mejorar eventualmente la distribución general de las mismas), sería conveniente calcular parámetros  $F_{ij}$  desde familias de modelos con un patrón común de comportamiento relativo a la transferencia de carga, desde o hacia el anillo aromático.

Nota: La posibilidad de una inversión causada por cambios de signo de los mismos  $F_{ij}$  al introducir los nuevos parámetros, queda descartada. Esto se debe a que, como siempre se procede en estos casos y como ya aclaráramos anteriormente (ver nota al pie de la Tabla VII.10), los signos originales de los  $F_{ij}$  han de respetarse y así lo hicimos nosotros.

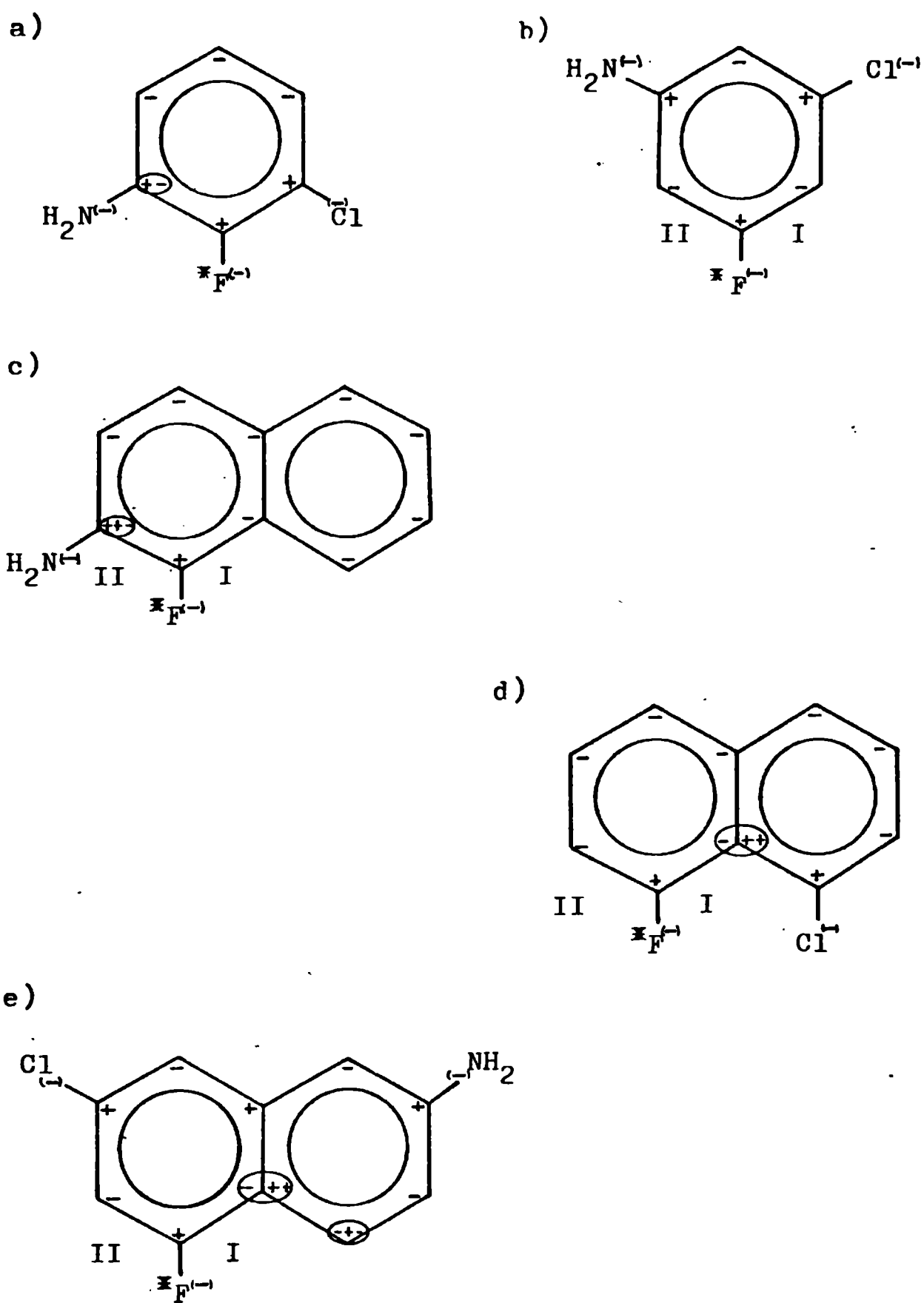
Una posibilidad adicional para estos cambios, es que se trate también de un efecto acumulativo, determinado por las variaciones en las magnitudes de los diversos  $F_{ij}$ , lo que se comprueba en ocasión de comparar los parámetros incorporados, con los  $F_{ij}$  originales relevados. De cualquier manera, no hemos notado una tendencia calificable de sistemática en tal sentido.

Ahora bien, en la Tabla VII.25 informamos la dcm de las  $q_i$  para los dos grupos de moléculas estudiadas. Analizaremos cada conjunto en forma separada. En el caso de las moléculas generadoras de parámetros  $F_{ij}$  (moléculas 1 á 7), tenemos una dcm promedio igual a 0.0183. En general no se observa una mayor desviación exclusivamente en los casos don



Distribución de signos de las  $q_i$  según los cálculos MNDO y FSS. Donde se produjera inversión del signo con el segundo procedimiento, se señalan en el orden MNDO/FSS. Para simplificar, no se incluyen los los H, pues siempre se hallan cargados positivamente.

Fig.VII.6



Distribución de signos de las  $q_i$  según los cálculos MNDO y FSS. Donde se produjera inversión del signo con el segundo procedimiento, se señalan en el orden MNDO/FSS(I)/FSS(II). Para simplificar, no se incluyen los H, pues siempre se hallan cargados positivamente.

Fig.VII.7

de se produjera inversión de signos de  $q_i$ . Las moléculas 1 y 4 por ejemplo, no la habían sufrido y sin embargo, su dcm es comparablemente mayor (o igual) que las dcm de las moléculas 5, 6 y 7, donde efectivamente ocurrió una inversión. Curiosamente, sí puede notarse que en

Tabla VII.25: Desviación cuadrática media de las  $q_i$  para las moléculas de la Fig.VII.2 (Primer grupo) y de la Fig.VII.4 (Segundo grupo)

Primer grupo		Segundo grupo	
Moléc.	dcm x 10 <sup>2</sup>	Moléc.	dcm x 10 <sup>2</sup>
1	3.53	a	3.30
2	0.66	b { (I)	1.75
3	0.89	(II)	4.95
4	2.22	c { (I)	2.58
5	1.80	(II)	5.22
6	1.43	d { (I)	4.01
7	2.25	(II)	4.35
		e { (I)	4.72
		(II)	4.91

general, las mayores desviaciones aparecen en los casos en que existen dos  $H^\sigma$  en la estructura (moléculas 1, 4 y 5). En cambio, donde sólo se observa un  $H^\sigma$  (moléculas 2 y 3), es mínima a menos que se presente simultáneamente con una inversión de signos de  $q_i$  (moléculas 6 y 7). Esto indicaría que, si bien no deben descartarse aquí tampoco los factores que discutimos como posibles determinantes de la inversión, un factor adicional importante para la dispersión de las  $q_i$ , consistiría el empleo de un conjunto no lo suficientemente representativo de parámetros  $F_{ij}$  asociados al  $H^\sigma$ . Dichos valores se extrajeron promediando un número pequeño de datos (los provenientes de las moléculas 1, 4 y 5), en tanto que para todos los otros  $F_{ij}$  se emplearon siete valores (uno por cada molécula).

Veamos ahora qué ocurre con el grupo de moléculas de aplicación. Aquí el promedio de la dcm se eleva a 0.0398; como vemos, es mayor al del conjunto anterior. Esto puede explicarse en función de que para

todas estas moléculas, empleamos  $F_{ij}$  transferidos desde un conjunto extragrupal (anteriormente, la transferencia había sido intragrupal). Adicionalmente, se puede observar que el reemplazo (II) siempre aumenta la dcm de las  $q_i$  obtenidas, independientemente de la presencia o no de  $H^{\nu}$ . Por ejemplo, las moléculas 'a' y 'c' no los tienen y ofrecen una dcm bastante superior a la de la 'b'(I), la cual sí presenta dos  $H^{\nu}$ . Cabe destacar sin embargo que, aunque la tendencia al aumento de la dcm con el proceso (II) se conserva, el incremento en el caso de las moléculas 'd' y 'e' no es tan notorio como en el resto, a pesar de sufrir la presencia de ambos,  $H^{\nu}$  e inversiones.

De lo anterior concluimos entonces, que en este segundo grupo de moléculas, lo que más contribuye a aumentar la dcm de las  $q_i$  es el número de  $F_{ij}$  transferidos (obviamente, en el ciclo (II) se incorporaron más parámetros a la  $F$  que en el (I)). Esto podría inducirnos a sospechar que el proceso FSS marcharía hacia su perdición, de nosotros persistir en el reemplazo de más y más bloques en la  $F$ . No lo creemos así en función de que esta tendencia se podría corregir mediante un procedimiento iterativo hacia la convergencia de la energía.

A continuación, deseamos referirnos a las dcm de los autovalores, las que se hallan expuestas en la Tabla VII.26. Dichas dcm se han dividido en tres grupos, para cada conjunto de moléculas: el primero (O.O.) comprende las dcm determinadas considerando sólo a los orbitales ocupados; el segundo (O.D.) abarca a los orbitales desocupados exclusivamente; el tercero incluye a todos los orbitales moleculares pertenecientes a la molécula en cuestión. Podemos entonces notar que para ambos conjuntos de moléculas analizadas, existe una mayor dispersión de los O.D., acrecentándose así obviamente la dcm total (tercer grupo de valores) de manera considerable. Análogamente se puede verificar en el primer grupo de moléculas, que tanto para lo O.O. como para los O.D. se presentan dos niveles de valores dcm: unos relativamente altos (del orden de los "dos" dígitos) y otros relativamente bajos (del orden de "un" dígito). Podemos ver que los bajos pertenecen a estructuras en cuya región clave no hay  $H^{\nu}$ , y el aumento de la dcm desde los O.O. hacia los O.D. no es tanto como en las moléculas restantes, para las que la dcm(O.D.) prácticamente duplica a la (O.O.).

En el segundo grupo de moléculas, las dcm(O.O.) y las (O.D.) son generalmente mayores (o del mismo orden, en los mejores casos) que las del grupo previo. A su vez, en una comparación intragrupal y en grose

ra estimación, las (O.D.) siempre por lo menos duplican a las (O.O.).

Analicemos ahora en este mismo grupo, las dcm(O.O) solamente. La molécula 'a' no tiene  $H^{\gamma}$  y su desviación es del mismo orden que la de sus análogas en el primer grupo (las carentes de  $H^{\gamma}$ ). La 'b'(I) (con un  $H^{\gamma}$ ), tiene una dcm del mismo orden que sus hermanas 4 y 5. La incorporación del conjunto de parámetros  $F_{ij}$  en (II), aumentó la dcm al doble.

Tabla VII.26: Desviación cuadrática media de las energías de los orbitales ocupados, desocupados y de ambos juntos, para las moléculas de las figuras VII.2 (Primer grupo) y VII.4 (Segundo grupo)

Primer grupo				Segundo grupo			
Moléc.	d c m	x	10 <sup>2</sup>	Moléc.	d c m	x	10 <sup>2</sup>
	(O.O.)	(O.D.)	Ambos		(O.O.)	(O.D.)	Ambos
1	35.92	71.55	55.05	a	2.88	158.18	106.60
2	3.35	4.86	4.05	b{(I)	22.75	44.88	33.74
3	2.59	3.03	2.80	b{(II)	47.22	173.41	117.36
4	20.81	53.36	37.93	c{(I)	39.97	67.68	52.83
5	23.31	54.34	40.26	c{(II)	39.82	73.67	55.88
6	8.82	7.63	8.35	d{(I)	37.81	74.26	55.35
7	6.25	6.72	6.45	d{(II)	38.31	72.35	54.54
				e{(I)	31.41	81.66	54.02
				e{(II)	31.89	79.90	53.31

Con las moléculas 'c', 'd' y 'e', aparece un comportamiento novedoso: las dcm(I)/(II) son aproximadamente constantes, tanto para la misma molécula como para las tres entre sí. Más aún, los reemplazos 'd'(II) y 'e'(II) que involucran al  $H^{\gamma}$ , aumentaron muy poco las desviaciones respectivas, e incluso el proceso 'c'(I)  $\rightarrow$  'c'(II) arroja una menor dcm en el último caso.

Todos estos resultados y tendencias se verifican coherentes con lo observado para las  $q_i$ : los parámetros correspondientes a las interacciones asociadas al  $H^{\gamma}$ , no serían lo suficientemente representativos, de allí que las estructuras con menor número de los  $F_{ij}$  perti-

nentes reemplazados, arrojen mejores resultados en ambos conjuntos de moléculas. Adicionalmente, la transferencia intergrupar debería pulirse mejor en cuanto al carácter de los sustituyentes aromáticos, puesto que las dispersiones en el segundo grupo de moléculas son mayores. A la vez, el hecho de que en las tres últimas estructuras los errores se mantengan aproximadamente constantes (e incluso llegue a disminuir, probablemente gracias a compensaciones, en la molécula 'e'/(II), confirmaría lo recién observado: nótese que en los tres casos se trata de naftalenos, para los cuales la proporción de  $F_{ij}$  "espúreos" respecto al total, es menor que en las moléculas 'a' y 'b'.

Dentro del contexto anterior, debemos comentar respecto al P.I. que, a lo recién discutido, debemos sumar la observación de que el mismo se halla justo en el límite, tan sensible por cierto, de la transición O.O.  $\rightarrow$  O.D. . Habiéndose evidenciado la peculiar diferencia entre las dcm de estos dos grupos de orbitales, no es sorprendente que para algunos casos el P.I. ofrezca un valor favorable y para otros uno que no lo sea tanto, según cuánto mejor o peor haya sido el valor del LUMO (antes bien que el HOMO) obtenido.

Es de destacar que, a pesar de la detallada discusión precedente, no pensamos que los resultados sean desalentadores. Dos aspectos debemos resaltar: en primer lugar, existen parámetros no tan sensibles, recordémoslo, para los cuales comprobamos errores aceptables en el nivel de los procedimientos en que trabajamos. Correspondientemente, parámetros más sensibles como la distribución de  $q_i$  o su dcm o la dcm de las energías O.M., nos indicaron dónde y cuáles son los puntos que debemos cuidar y corregir. En segundo lugar, es de extrema importancia dejar establecido que todas las observaciones efectuadas, se desprenden de los resultados obtenidos tras la diagonalización directa de la FSS. Reiteradamente se hizo referencia en estas páginas, a la significativa mejora que los autores generalmente obtienen cuando permiten que el sistema sufra algunos ciclos hasta la convergencia. Desde esta perspectiva, nos queda pendiente verificar lo mismo con nuestros resultados, aunque esperamos hacerlo en un próximo futuro y con éxito.

### VII-3.b La optimización de geometrías y la transferibilidad en el MNDO

Varias veces en este escrito, hemos resaltado el hecho de que los  $F_{ij}$  aparecen muy sensibles a las geometrías moleculares empleadas en el cómputo. Pero, ¿cuán sensibles, a fin de cuentas? Para esbozar una respuesta, llevamos a cabo unas pruebas parciales con el mismo MNDO y expondremos aquí los resultados de ellas.

El procedimiento general que hemos seguido, responde a la línea de los estudios previos efectuados con las moléculas de la Fig.VII.2, descriptos en la sección anterior. La diferencia consiste en que esta vez, permitimos que el MNDO buscara un mínimo energético para cada una de las moléculas 2 á 5 de la citada figura y que con ello nos proveyera de las correspondientes estructuras geométricamente optimizadas. Como hiciéramos en los estudios anteriores, identificamos en la  $F$  final de cada molécula los  $F_{ij}$  de nuestra usual zona de interés; promediamos entre sí a los elementos correspondientes de cada estructura y generamos finalmente el conjunto de  $F_{ij}$  absolutos medios que usaríamos más tarde como parámetros. Dichos  $F_{ij}$  se hallan reportados en la Tabla VII.27. Paso siguiente, llevamos los nuevos parámetros a reemplazar efectivamente a sus congéneres originales (de los cuales conservamos los signos), procediendo por fin a diagonalizar la FSS generada. En la Tabla VII.28 informamos las energías orbitales arrojadas por dicha diagonalización y en la Tabla VII.29 hacemos lo propio con las cargas netas. Los valores MNDO obtenidos con el procedimiento de optimización de geometrías, se incluyen en las mismas tablas.

Como antes, en esta oportunidad también calculamos los parámetros fisicoquímicos ya conocidos y obtuvimos así los valores de energía total (Tabla VII.30), energía electrónica (Tabla VII.31), potencial de ionización (Tabla VII.32) y momento dipolar (Tabla VII.33), para las moléculas analizadas.

Con relación a las cargas netas y a las energías orbitales, calculamos también esta vez las dcm entre los nuevos valores MNDO y los correspondientes FSS, informando los resultados en la Tabla VII.34. Notamos en este sentido que, tanto para las  $q_i$  como para las  $E_i$ , las magnitudes de las dcm halladas superan a las arrojadas por el proceso de transferencia anterior, en el que la geometría de las moléculas



Tabla VII.27: Valores absolutos medios de los  $F_{ij}$  calculados con el MNDO para el  $\text{F}_2$  y sus vecinos  $\text{C}^\alpha$ ,  $\text{C}^\beta$  y  $\text{H}^\gamma$ , optimizando las geometrías moleculares (a)

Orbitales interact.	$F_{ij}(\text{u.a.})$	Orbitales interact.	$F_{ij}(\text{u.a.})$	Orbitales interact.	$F_{ij}(\text{u.a.})$
$\text{F}_s - \text{F}_s$	1.42990	$\text{C}_s^\alpha - \text{C}_s^\alpha$	0.66778	$\text{C}_s^\beta - \text{C}_s^\beta$	0.64506
$\text{F}_s - \text{F}_{p_x}$	0.00583	$\text{C}_s^\alpha - \text{C}_{p_x}^\alpha$	0.00366	$\text{C}_s^\beta - \text{C}_{p_x}^\beta$	0.08199
$\text{F}_s - \text{F}_{p_y}$	0.00704	$\text{C}_s^\alpha - \text{C}_{p_y}^\alpha$	0.00402	$\text{C}_s^\beta - \text{C}_{p_y}^\beta$	0.00621
$\text{F}_s - \text{F}_{p_z}$	0.00034	$\text{C}_s^\alpha - \text{C}_{p_z}^\alpha$	0.00078	$\text{C}_s^\beta - \text{C}_{p_z}^\beta$	0.00230
$\text{F}_{p_x} - \text{F}_{p_x}$	0.52589	$\text{C}_{p_x}^\alpha - \text{C}_{p_x}^\alpha$	0.23126	$\text{C}_{p_x}^\beta - \text{C}_{p_x}^\beta$	0.21019
$\text{F}_{p_x} - \text{F}_{p_y}$	0.04102	$\text{C}_{p_x}^\alpha - \text{C}_{p_y}^\alpha$	0.00523	$\text{C}_{p_x}^\beta - \text{C}_{p_y}^\beta$	0.00353
$\text{F}_{p_x} - \text{F}_{p_z}$	0.00014	$\text{C}_{p_x}^\alpha - \text{C}_{p_z}^\alpha$	0.00020	$\text{C}_{p_x}^\beta - \text{C}_{p_z}^\beta$	0.00141
$\text{F}_{p_y} - \text{F}_{p_y}$	0.50389	$\text{C}_{p_y}^\alpha - \text{C}_{p_y}^\alpha$	0.22840	$\text{C}_{p_y}^\beta - \text{C}_{p_y}^\beta$	0.21067
$\text{F}_{p_y} - \text{F}_{p_z}$	0.00026	$\text{C}_{p_y}^\alpha - \text{C}_{p_z}^\alpha$	0.00006	$\text{C}_{p_y}^\beta - \text{C}_{p_z}^\beta$	0.00003
$\text{F}_{p_z} - \text{F}_{p_z}$	0.56698	$\text{C}_{p_z}^\alpha - \text{C}_{p_z}^\alpha$	0.22614	$\text{C}_{p_z}^\beta - \text{C}_{p_z}^\beta$	0.20545
$\text{F}_s - \text{H}^\gamma$	0.00884	$\text{C}_s^\alpha - \text{H}^\gamma$	0.03051	$\text{C}_s^\beta - \text{H}^\gamma$	0.34169
$\text{F}_{p_x} - \text{H}^\gamma$	0.00454	$\text{C}_{p_x}^\alpha - \text{H}^\gamma$	0.01285	$\text{C}_{p_x}^\beta - \text{H}^\gamma$	0.20588
$\text{F}_{p_y} - \text{H}^\gamma$	0.00448	$\text{C}_{p_y}^\alpha - \text{H}^\gamma$	0.01098	$\text{C}_{p_y}^\beta - \text{H}^\gamma$	0.13552
$\text{F}_{p_z} - \text{H}^\gamma$	----	$\text{C}_{p_z}^\alpha - \text{H}^\gamma$	0.00006	$\text{C}_{p_z}^\beta - \text{H}^\gamma$	0.00028
				(continúa)	

Tabla VII.27: (continuación)

Orbitales interact.	$F_{ij}$ (u.a.)	Orbitales interact.	$F_{ij}$ (u.a.)	Orbitales interact.	$F_{ij}$ (u.a.)
$F_s - C_s^\alpha$	0.33404	$C_s^\alpha - C_s^\beta$	0.27640	$C_s^\beta - F_s$	0.01991
$F_s - C_p^\alpha$	0.25028	$C_s^\alpha - C_p^\beta$	0.19399	$C_s^\beta - F_{p_x}$	0.00600
$F_s - C_p^\alpha$	0.28236	$C_s^\alpha - C_p^\beta$	0.16228	$C_s^\beta - F_{p_y}$	0.00802
$F_s - C_{p_z}^\alpha$	0.00076	$C_s^\alpha - C_{p_z}^\beta$	0.00035	$C_s^\beta - F_{p_z}$	----
$F_{p_x} - C_s^\alpha$	0.18217	$C_{p_x}^\alpha - C_s^\beta$	0.19248	$C_{p_x}^\beta - F_s$	0.01366
$F_{p_x} - C_{p_x}^\alpha$	0.08044	$C_{p_x}^\alpha - C_{p_x}^\beta$	0.08100	$C_{p_x}^\beta - F_{p_x}$	0.00761
$F_{p_x} - C_{p_y}^\alpha$	0.16028	$C_{p_x}^\alpha - C_{p_y}^\beta$	0.08671	$C_{p_x}^\beta - F_{p_y}$	0.00708
$F_{p_x} - C_{p_z}^\alpha$	0.00044	$C_{p_x}^\alpha - C_{p_z}^\beta$	0.00028	$C_{p_x}^\beta - F_{p_z}$	----
$F_{p_y} - C_s^\alpha$	0.20541	$C_{p_y}^\alpha - C_s^\beta$	0.15754	$C_{p_y}^\beta - F_s$	0.01933
$F_{p_y} - C_{p_x}^\alpha$	0.16022	$C_{p_y}^\alpha - C_{p_x}^\beta$	0.08419	$C_{p_y}^\beta - F_{p_x}$	0.00658
$F_{p_y} - C_{p_y}^\alpha$	0.21304	$C_{p_y}^\alpha - C_{p_y}^\beta$	0.12153	$C_{p_y}^\beta - F_{p_y}$	0.00399
$F_{p_y} - C_{p_z}^\alpha$	0.00069	$C_{p_y}^\alpha - C_{p_z}^\beta$	0.00026	$C_{p_y}^\beta - F_{p_z}$	----
$F_{p_z} - C_s^\alpha$	0.00064	$C_{p_z}^\alpha - C_s^\beta$	0.00031	$C_{p_z}^\beta - F_s$	0.00005
$F_{p_z} - C_{p_x}^\alpha$	0.00056	$C_{p_z}^\alpha - C_{p_x}^\beta$	0.00042	$C_{p_z}^\beta - F_{p_x}$	0.00001
$F_{p_z} - C_{p_y}^\alpha$	0.00081	$C_{p_z}^\alpha - C_{p_y}^\beta$	0.00025	$C_{p_z}^\beta - F_{p_y}$	0.00008
$F_{p_z} - C_{p_z}^\alpha$	0.12450	$C_{p_z}^\alpha - C_{p_z}^\beta$	0.14673	$C_{p_z}^\beta - F_{p_z}$	0.01112

(a) Se reportan los valores absolutos; al transferir, se respetarán los signos originales.

Tabla VII.28: Energías moleculares  $E_i$  calculadas con el método MNDO (geometrías moleculares optimizadas) y con el esquema FSS para seis moléculas de la Fig.VII.2 (eV)

Orbit. Nº	Molécula 2		Molécula 3		Molécula 4	
	MNDO	FSS(a)	MNDO	FSS	MNDO	FSS
1	-47.6566	-47.2782	-47.3422	-47.1498	-47.7023	-46.6709
2	-41.6670	-40.8751	-41.4998	-40.9715	-41.6529	-41.5508
3	-33.7898	-33.8325	-36.3240	-36.0554	-33.8137	-33.9447
4	-31.9656	-30.8529	-32.2172	-32.2879	-32.0174	-31.7788
5	-25.6403	-25.5879	-29.7095	-29.6590	-25.7165	-25.5944
6	-23.9259	-23.9928	-23.6242	-23.4660	-23.9376	-24.5738
7	-23.1778	-23.0250	-22.7575	-22.4104	-23.0988	-22.4219
8	-18.8513	-18.3124	-18.6064	-18.3099	-18.7926	-18.9343
9	-17.7139	-17.4009	-18.0305	-17.9881	-17.8284	-17.7308
10	-17.4927	-16.8168	-17.9470	-17.6702	-17.5220	-17.1564
11	-16.8993	-16.5762	-16.5996	-16.8054	-16.9083	-16.8026
12	-16.0282	-15.7052	-16.4470	-16.6509	-16.0827	-15.1869
13	-15.3266	-14.8826	-15.9003	-15.8728	-15.3273	-14.8312
14	-14.8860	-14.5565	-15.2031	-15.0310	-15.0412	-14.4340
15	-13.9255	-13.8465	-14.3337	-14.0809	-14.0844	-14.0710
16	-13.8460	-13.1486	-13.5786	-13.4185	-13.8250	-13.4884
17	-13.1106	-12.7813	-13.1886	-13.1489	-13.0484	-12.7073
18	-12.5815	-12.5659	-12.7158	-12.1491	-12.7260	-12.4994
19	-12.5763	-12.0006	-11.7214	-11.7099	-12.5178	-10.0329
20	-10.0437	- 9.9946	- 9.6185	- 9.6197	-10.0748	- 9.7730
21	- 9.7371	- 9.5933	- 8.9558	- 9.0395	- 9.7862	- 9.4571

( continúa )

Tabla VII.28: (continuación)

Orbit. Nº	Molécula 2		Molécula 3		Molécula 4	
	MNDO	FSS	MNDO	FSS	MNDO	FSS
22	- 0.4888	- 2.4587	- 0.1015	- 0.0970	- 0.4977	- 1.4442
23	- 0.4089	- 0.4167	- 0.0295	- 0.0667	- 0.4434	- 0.5034
24	0.9536	- 0.2952	2.1934	1.3201	0.9097	- 0.4185
25	1.8447	0.7987	3.2243	2.0004	1.8080	0.5066
26	3.3116	1.9193	3.5500	2.1915	3.3013	1.2603
27	3.5013	2.2576	3.8243	3.6053	3.5378	1.8106
28	3.8050	3.6131	4.1291	3.9297	4.0378	3.5578
29	4.2063	3.7407	4.5211	4.0043	4.1128	3.9145
30	4.5521	4.2139	4.6869	4.5120	4.4017	4.0149
31	4.6667	4.6475	4.9327	4.6308	4.6968	4.6710
32	4.7828	5.1572	5.0731	4.9901	4.7675	4.9571
33	5.0052	5.3025	5.3872	5.4600	4.9771	5.2840
34	5.3333	5.6006	5.5812	5.6319	5.2344	5.3633
35	5.4144	6.2254	5.7358	5.7466	5.3397	5.9383
36	5.7807	6.7083	5.9261	5.8041	5.7565	6.3590
37	---	---	6.0409	6.0780	---	---
38	---	---	6.2669	6.7255	---	---

(continúa)

Tabla VII.28: (continuación)

Orbit. Nº	Molécula 5		Molécula 6		Molécula 7	
	MNDO	IFSS	MNDO	IFSS	MNDO	IFSS
1	-47.3869	-47.3008	-48.0024	-47.9166	-47.6547	-47.3073
2	-41.7529	-41.1414	-47.1199	-46.7317	-42.0331	-41.2816
3	-36.0235	-36.0422	-40.5562	-39.8181	-36.3071	-36.2534
4	-32.0439	-31.0723	-36.3817	-36.2234	-32.3507	-31.1834
5	-30.1072	-30.1765	-31.6901	-31.8525	-30.3960	-30.3985
6	-23.6145	-23.6340	-29.4440	-29.1211	-25.5363	-25.4325
7	-22.7005	-23.0677	-24.0699	-23.6792	-23.4317	-23.6065
8	-18.6960	-18.4739	-22.6663	-22.4216	-23.1477	-23.0998
9	-18.0632	-17.7616	-18.9980	-18.8711	-18.9658	-18.7304
10	-17.4521	-17.0319	-18.8786	-18.7363	-18.4568	-18.0637
11	-16.6291	-16.7940	-18.5550	-17.8549	-17.6453	-17.3451
12	-16.5224	-16.4819	-17.2135	-17.2745	-16.9505	-16.8802
13	-16.5092	-15.5576	-16.9594	-16.9451	-16.8453	-16.8051
14	-15.1113	-14.9006	-16.8617	-16.7923	-16.7470	-15.7616
15	-14.3183	-14.2144	-16.7191	-16.6882	-15.5169	-15.1541
16	-13.5348	-13.5765	-16.1256	-16.3554	-14.6649	-14.4064
17	-13.2849	-13.2838	-15.5094	-15.3686	-14.1940	-14.0957
18	-12.7767	-11.7939	-14.7876	-14.3112	-13.8602	-13.8309
19	-11.6056	-11.5764	-14.0125	-13.6825	-13.3256	-13.3670
20	- 9.6116	- 9.7076	-13.4974	-13.2871	-12.9633	-12.9699
21	- 9.0461	- 9.0964	-12.9080	-12.3714	-12.5800	-12.1784

(continúa)

Tabla VII.28: (continuación)

Orbit. Nº	Molécula 5		Molécula 6		Molécula 7	
	MNDO	FSS	MNDO	FSS	MNDO	FSS
22	- 0.0973	- 2.1360	-11.8311	-11.7980	-11.8312	-11.8126
23	- 0.0319	- 0.2974	- 9.8456	- 9.8043	- 9.7607	- 9.6099
24	2.1718	- 0.0513	- 9.1947	- 9.1579	- 9.2712	- 9.1803
25	3.1590	1.9924	- 0.5266	- 4.2735	- 0.4501	- 2.5098
26	3.5770	2.0888	- 0.3927	- 3.2278	- 0.3758	- 0.4288
27	3.8541	3.3004	1.7498	1.3257	0.9581	- 0.1968
28	4.2889	3.7398	2.8963	1.8528	1.8288	1.5746
29	4.4911	4.2574	3.2470	1.9566	2.9332	1.9125
30	4.7561	4.7066	3.5767	3.3164	3.4349	3.0628
31	4.8449	4.7899	3.9395	3.6445	3.5599	3.4368
32	5.1395	5.0431	4.2116	3.9677	4.0249	3.7072
33	5.2535	5.4356	4.2942	4.1912	4.3821	4.4154
34	5.4622	5.5112	4.5380	4.3495	4.4593	4.4655
35	5.6032	5.7882	4.6666	4.5674	4.6495	4.8072
36	5.9618	6.0068	5.0657	4.9978	4.9367	5.1529
37	6.0569	6.0728	5.1315	5.1261	5.1204	5.2589
38	6.2253	7.2580	5.3026	5.3811	5.3374	5.3897
39	----	----	5.6163	5.6721	5.7168	5.8037
40	----	----	5.7943	5.9058	5.7565	5.8764
41	----	----	5.9922	6.5731	5.9116	6.3294

(a) Los autovalores FSS provienen de la diagonalización de F, sin sufrir ciclos iterativos

Tabla VII.29: Cargas atómicas netas calculadas con el MNDO optimizando geometrías y con el FSS para seis moléculas de la Fig.VII.2 (eV)<sup>a,b</sup>

q(At) Nº	Molécula 2		Molécula 3		Molécula 4	
	MNDO	FSS	MNDO	FSS	MNDO	FSS
q <sub>1</sub>	0.14900	0.28358	0.10531	0.18152	0.15847	0.31471
q <sub>2</sub>	0.05112	0.14085	0.02334	0.02553	-0.09181	-0.25712
q <sub>3</sub>	-0.03989	-0.05006	-0.07639	-0.07137	0.10706	0.20244
q <sub>4</sub>	-0.06186	-0.06932	-0.04245	-0.04075	-0.07414	-0.06857
q <sub>5</sub>	-0.03674	-0.08592	-0.06680	-0.06391	-0.02637	-0.02829
q <sub>6</sub>	-0.07929	-0.04701	-0.05817	-0.07072	-0.08979	-0.20264
q <sub>7</sub>	-0.16720	-0.28573	-0.18190	-0.21495	-0.17449	-0.12641
q <sub>8</sub>	(Cl)-0.12449	-0.23569	(N)-0.22703	-0.27141	0.09649	0.07597
q <sub>9</sub>	0.08144	0.09012	0.06778	0.06634	(Cl)-0.14548	-0.15163
q <sub>10</sub>	0.07185	0.06995	0.06458	0.06483	0.08285	0.08577
q <sub>11</sub>	0.07143	0.07484	0.06680	0.06626	0.07293	0.07116
q <sub>12</sub>	0.08462	0.11438	0.07749	0.08146	0.08428	0.08457
q <sub>13</sub>	----	----	0.12831	0.12649	----	----
q <sub>14</sub>	----	----	0.11914	0.12069	----	----

(continúa)

Tabla VII.29: (continuación)

q(At) Nº	Molécula 5		Molécula 6		Molécula 7	
	MNDO	FSS	MNDO	FSS	MNDO	FSS
q <sub>1</sub>	0.17366	0.28268	0.09333	0.20720	0.17979	0.26641
q <sub>2</sub>	-0.12769	-0.18466	0.05255	0.09037	0.00616	0.11142
q <sub>3</sub>	0.06775	0.10067	-0.11385	-0.12905	0.07844	0.05924
q <sub>4</sub>	-0.10772	-0.10346	0.16849	0.16410	-0.10757	-0.10799
q <sub>5</sub>	-0.00947	-0.00796	-0.09876	-0.09947	-0.00729	-0.01805
q <sub>6</sub>	-0.11819	-0.03528	-0.03402	-0.07136	-0.11387	-0.06247
q <sub>7</sub>	-0.17937	-0.28846	-0.17807	-0.21081	-0.16647	-0.28390
q <sub>8</sub>	0.08108	-0.00749	(N)-0.22961	-0.29056	(Cl)-0.12713	-0.23510
q <sub>9</sub>	(N)-0.23255	-0.22313	0.08568	0.08402	(N)-0.23369	-0.23062
q <sub>10</sub>	0.06755	0.06695	(F)-0.17499	-0.17546	0.07246	0.07183
q <sub>11</sub>	0.06655	0.06721	0.08433	0.08361	0.07067	0.07105
q <sub>12</sub>	0.07732	0.08952	0.08403	0.08760	0.08476	0.09441
q <sub>13</sub>	0.12080	0.12072	0.12602	0.12705	0.12723	0.12769
q <sub>14</sub>	0.12028	0.12266	0.13487	0.13268	0.13652	0.13611

<sup>a</sup> Para la numeración atómica, consúltase la Fig.VII.3

<sup>b</sup> Los átomos 13 y 14 son los H del grupo -NH<sub>2</sub>, sin considerar su posición en la molécula. En cambio, los -Cl, F y N (entre paréntesis), adoptan la numeración del H al que reemplazan.



se conservara constante (Tablas VII.25 y VII.26, Primer Grupo). (Hay una peculiaridad sin embargo, y es que ahora no se observan los altibajos que afectaban a las dcm de entonces). Así en el presente caso, tenemos una  $dcm(q_i)$  media de  $5.41 \times 10^{-2}$  frente a su análoga anterior de  $1.54 \times 10^{-2}$ , habiendo excluido el valor de la molécula 1 en esta última promediación. Asimismo, si comparamos la  $dcm(0.0.)$  de las  $E_i$ , tenemos ahora una media de  $42.17 \times 10^{-2}$  frente a la anterior equivalente a  $10.86 \times 10^{-2}$ .

Desde otro punto de vista, podemos comentar un aspecto favorable referido a las  $q_i$ : salvo en el caso de la molécula 5 / átomo 8, la distribución de las cargas es siempre coherente en lo que a signos y estructura concierne y no hay inversiones MNDO/FSS, con excepción hecha del caso mencionado, el que se da a través de un valor pequeño y posiblemente corregible con un proceso iterativo (Tabla VII.29).

En cuanto a la  $E_t$ , podemos ver en la Tabla VII.30 que el  $\mathcal{E}\%$  promedio disminuye con el proceso de optimización. Aún así debemos destacar que, con el esquema FSS, obtuvimos dos valores de  $E_t$  (moléculas 2 y 4) superiores a sus análogos en la Tabla VII.12. Ambas moléculas presentan un Cl en su estructura, pero esto no ha de ser el motivo determinante de los resultados obtenidos, pues la molécula 7 también lo posee y aún así aparece su  $E_t$ (FSS) actual, mejor que su análoga previa.

Al estudiar por otra parte la Tabla VII.31, comprobamos que también la  $E_e$  determinada en esta instancia, ofrece un  $\mathcal{E}\%$  medio inferior al caso de transferencia sin optimización de estructuras moleculares. Aquí sin embargo, todos los valores FSS son algebraicamente más altos (y por lo tanto peores) que los que reportamos en la Tabla VII.12.

Nos resta repasar ahora, qué pasa con el P.I. y con el  $\mu$ . Para ambos parámetros, el  $\mathcal{E}\%$  medio es menor para el conjunto de valores provenientes del proceso en que la geometría se mantuvo constante. Aquí, como en  $E_e$ , todos los valores P.I.(FSS) son inferiores en calidad a los análogos de la Tabla VII.12. Entre tanto, los  $\mu_i$  presentan en general magnitudes poco correlacionables entre sí, cuando comparamos las Tablas VII.12 y VII.33.

En conclusión, observamos que la relación grosera de valores "geometrías optimizadas/geometrías congeladas", es alrededor de 0.9 para  $E_t$  y  $E_e$ , y de poco más que 1.7 para P.I. y para  $\mu$ . En cuan-

Tabla VII.30: Energía total calculada con los métodos MNDO optimizando geometrías y FSS para seis moléculas de la Fig.VII.2

Moléc.	$E_t$ (e V)		$\epsilon\%$ (a) g.o.	$\epsilon\%$ (a) g.c.
	MNDO	FSS		
2	-1656.97	-1514.41	8.60	8.50
3	-1538.40	-1393.15	9.44	9.43
4	-1657.06	-1514.74	8.59	8.32
5	-1538.43	-1400.05	8.99	9.21
6	-2003.75	-1834.19	8.46	8.88
7	-1878.54	-1720.90	8.39	8.74
e r r o r   m e d i o			8.75	8.95

(a) Error relativo al valor MNDO con geometrías optimizadas (g.o.) y geometrías congeladas (g.c.); éstos según los correspondientes resultados de la Tabla VII.12

Tabla VII.31: Energía electrónica obtenida con los métodos MNDO optimizando geometrías y FSS para seis moléculas de la Fig. VII.2

Moléc.	$E_e$ (e V)		$\epsilon\%$ (a) g.o.	$\epsilon\%$ (a) g.c.
	MNDO	FSS		
2	-5782.37	-5639.81	2.47	2.43
3	-5829.95	-5684.70	2.49	2.47
4	-5724.34	-5582.02	2.49	2.41
5	-5768.72	-5630.34	2.40	2.45
6	-7337.44	-7167.87	2.31	2.41
7	-7138.69	-6981.05	2.21	2.29
e r r o r   m e d i o			2.40	2.46

(a) Error relativo al valor MNDO con geometrías optimizadas (g.o.) y geometrías congeladas (g.c.); éstos según los correspondientes resultados de la Tabla VII.12

Tabla VII.32: Potencial de ionización hallado con el MNDO optimizando geometrías y el FSS para seis moléculas de la Fig.VII.2(a)

Moléc.	P.I. (eV)		$\epsilon\%$ g.o.	$\epsilon\%$ g.c.
	MNDO	FSS		
2	9.74	9.59	1.54	0.21
3	8.96	9.04	0.89	0.52
4	9.79	9.46	3.37	0.10
5	9.05	9.10	0.55	0.95
6	9.19	9.16	0.33	1.23
7	9.27	9.18	0.97	0.61
e r r o r   m e d i o			1.28	0.68

(a) Se incluye el error relativo al valor MNDO con geometrías optimizadas (g.o.) y congeladas (g.c.); éstos según los correspondientes valores de la Tabla VII.12

Tabla VII.33: Momento dipolar determinado por el MNDO optimizando geometrías y el FSS para seis moléculas de la Fig.VII.2

Moléc.	$\mu$ (Debye) <sup>(b)</sup>			$\epsilon\%$ <sup>(a)</sup> g.o.	$\epsilon\%$ <sup>(a)</sup> g.c.
	MNDO		FSS		
	(I)	(II)			
2	3.22	3.27	4.49	37.31	6.0
3	2.32	1.84	2.08	13.04	6.0
4	1.94	1.97	1.89	4.06	2.5
5	2.55	2.11	3.62	71.56	9.0
6	1.52	0.68	0.58	14.71	74.0
7	3.61	3.37	4.90	45.40	13.0
e r r o r   m e d i o				31.01	19.71

(a) Error relativo al valor MNDO con geometrías optimizadas (g.o.) y congeladas (g.c.); éstos según los correspondientes resultados de la Tabla VII.12

(b)  $\mu$ (I) y  $\mu$ (II) se hallaron con las  $q_i$  del MNDO;  $\mu$ (II) y  $\mu$ (FSS) se obtuvieron con un algoritmo independiente.

Tabla VII.34: Desviación cuadrática media de las cargas netas y de las energías orbitales<sup>a</sup> para seis moléculas de la Fig.VII.2 entre los resultados MNDO(geometrías optimizadas) y FSS

Moléc.	d c m x 10 <sup>2</sup>			
	q <sub>i</sub>	E <sub>O.O.</sub>	E <sub>O.D.</sub>	E <sub>Ambos</sub>
2	6.903	45.55	90.21	67.83
3	2.548	24.31	53.28	39.96
4	7.979	69.94	86.68	77.36
5	5.390	42.27	92.55	69.42
6	3.859	31.31	122.82	82.64
7	5.810	39.66	61.72	50.01

<sup>a</sup> O.O.= orbitales ocupados; O.D.= orbitales desocupados; 'Ambos' denota el cálculo efectuado considerando todos los orbitales.

to a las dcm, las mismas aumentan en los casos presentes, unas 3.7 veces con respecto a las halladas en la sección VII-3.a . Tendencias en el mismo sentido se pueden comprobar tanto para las dcm(O.D.) como para las dcm(Ambos): aproximadamente 3.9 para cada una de ellas.

### VII-3.c Una prueba con el método CNDO/M

Al trabajar en el esquema FSS, siempre aclaramos que en el reemplazo de los F<sub>ij</sub> - parámetros, tomábamos el cuidado de conservar el signo del F<sub>ij</sub> auténtico, determinado por el cálculo del método S.E. original, fuera éste el MNDO o eventualmente algún otro.

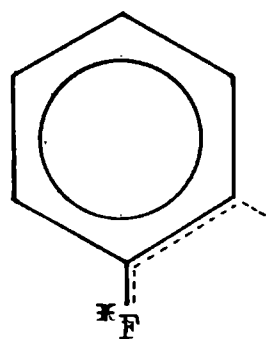
Ahora bien, ¿qué ocurriría si en el proceso de semisíntesis (FSS), los F<sub>ij</sub> - parámetros fueran incorporados con un signo propio y permanente? ¿Qué error introduce en nuestros esquemas una manera tal, francamente arbitraria, de trabajar? Hicimos una estimación superficial de todo esto empleando el método CNDO/M, en su opción CNDO/S.

En nuestro procedimiento, elegimos cuatro moléculas de la Fig. VII.3, todas ellas estructuras anilínicas (como factor adicional al

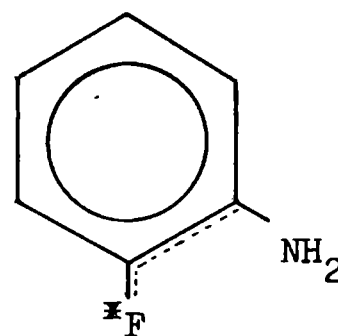
consabido  $\bar{F}$ ) y con ausencia de Cl esta vez. Las moléculas elegidas se muestran en la Fig.VII.8.

De la matriz  $F$  generada por el método S.E., tomamos como de costumbre los  $F_{ij}$  de la zona que permanentemente nos ocupa en estas páginas, hallando los  $F_{ij}$ - parámetros medios a través de dos vías. Según una de ellas, promediamos los  $F_{ij}$  moleculares que se correlacionan entre sí, considerando también su signo; a los valores medios así determinados los denominamos "algebraicos". Según la otra vía, procedimos como lo hacemos usualmente, esto es tomando los valores absolutos de los  $F_{ij}$  para la promediación. A estos últimos valores medios los denominamos "absolutos". Ambas familias de  $F_{ij}$  se exponen en la Tabla VII.35 y en ella, donde aparece un solo valor para un elemento dado, es porque el valor medio absoluto coincide en módulo con el algebraico.

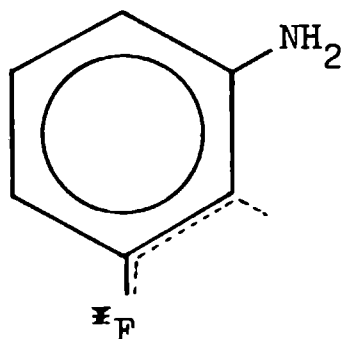
1)



3)



5)



6)

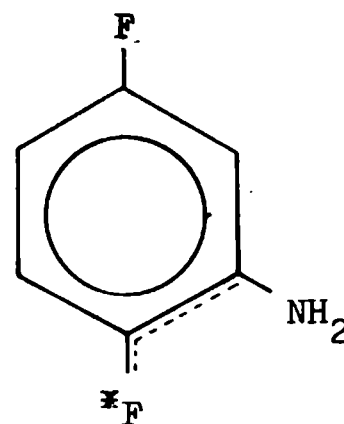


Fig.VII.8

Tabla VII.35: Valores medios algebraicos/absolutos de los  $F_{ij}$  calculados con el CNDO/M para el  $\pi$ F y sus vecinos  $C^\alpha$ ,  $C^\beta$  y  $H^\gamma$ , para las moléculas de la Fig.VII.8

Orbitales interact.	$F_{ij}$ (u.a.)	Orbitales interact.	$F_{ij}$ (u.a.)	Orbitales interact.	$F_{ij}$ (u.a.)
$F_s - F_s$	-1.19829	$C_s^\alpha - C_s^\alpha$	-0.57404	$C_s^\beta - C_s^\beta$	-0.55996
$F_s - F_{p_x}$	-0.00003	$C_s^\alpha - C_s^\alpha p_x$	-.00005/.00008	$C_s^\beta - C_s^\beta p_x$	.00003/.00005
$F_s - F_{p_y}$	-.00725/.03341	$C_s^\alpha - C_s^\alpha p_y$	.00167/.00606	$C_s^\beta - C_s^\beta p_y$	-0.00714
$F_s - F_{p_z}$	-.00111/.10530	$C_s^\alpha - C_s^\alpha p_z$	.00032/.01986	$C_s^\beta - C_s^\beta p_z$	.00115/.00305
$F_{p_x} - F_{p_x}$	-0.66690	$C_{p_x}^\alpha - C_{p_x}^\alpha$	-0.23424	$C_{p_x}^\beta - C_{p_x}^\beta$	-0.22020
$F_{p_x} - F_{p_y}$	-----/.00001	$C_{p_x}^\alpha - C_{p_x}^\alpha p_y$	-0.00003	$C_{p_x}^\beta - C_{p_x}^\beta p_y$	-.00003/.00003
$F_{p_x} - F_{p_z}$	-.00002/.00004	$C_{p_x}^\alpha - C_{p_x}^\alpha p_z$	-.00001/.00002	$C_{p_x}^\beta - C_{p_x}^\beta p_z$	-.00004/.00004
$F_{p_y} - F_{p_y}$	-0.65550	$C_{p_y}^\alpha - C_{p_y}^\alpha$	-0.22826	$C_{p_y}^\beta - C_{p_y}^\beta$	-0.20750
$F_{p_y} - F_{p_z}$	-.04222/.04214	$C_{p_y}^\alpha - C_{p_y}^\alpha p_z$	-.01132/.01138	$C_{p_y}^\beta - C_{p_y}^\beta p_z$	.00212/.00349
$F_{p_z} - F_{p_z}$	-0.53619	$C_{p_z}^\alpha - C_{p_z}^\alpha$	-0.19642	$C_{p_z}^\beta - C_{p_z}^\beta$	-0.20578
$F_s - H^\gamma$	-0.01878	$C_s^\alpha - H^\gamma$	-0.06142	$C_s^\beta - H^\gamma$	-0.34402
$F_{p_x} - H^\gamma$	0.00001	$C_{p_x}^\alpha - H^\gamma$	0.00005	$C_{p_x}^\beta - H^\gamma$	0.00017
$F_{p_y} - H^\gamma$	-0.01326	$C_{p_y}^\alpha - H^\gamma$	-0.06770	$C_{p_y}^\beta - H^\gamma$	-0.33840
$F_{p_z} - H^\gamma$	-.00654/.01256	$C_{p_z}^\alpha - H^\gamma$	-.01838/.02146	$C_{p_z}^\beta - H^\gamma$	-.02371/.00979

(continúa)

Tabla VII.35: (continuación)

Orbitales interact.	$F_{ij}(u.a.)$	Orbitales interact.	$F_{ij}(u.a.)$	Orbitales interact.	$F_{ij}(u.a.)$
$F_s - C_s^*$	-0.36521	$C_s^* - C_s^*$	-0.28709	$C_s^* - F_s$	-0.04090
$F_s - C_x^*$	-0.00012	$C_s^* - C_x^*$	-0.00021	$C_s^* - F_{p_x}$	0.00007
$F_s - C_y^*$	-0.03304/.15324	$C_s^* - C_y^*$	0.24104	$C_s^* - F_{p_y}$	-.01509/.01598
$F_s - C_z^*$	-0.00693/.48169	$C_s^* - C_z^*$	.07768/.16370	$C_s^* - F_{p_z}$	-.00534/.03383
$F_{p_x} - C_s^*$	0.00008	$C_x^* - C_s^*$	0.00019	$C_x^* - F_s$	-0.00003
$F_{p_x} - C_x^*$	-0.12018	$C_x^* - C_x^*$	-0.15189	$C_x^* - F_{p_x}$	0.00202
$F_{p_x} - C_y^*$	0.00003	$C_x^* - C_y^*$	-0.00018	$C_x^* - F_{p_y}$	-0.00002
$F_{p_x} - C_z^*$	-.00008/.00013	$C_x^* - C_z^*$	-.00005/.00012	$C_x^* - F_{p_z}$	-.00001/.00002
$F_{p_y} - C_s^*$	.02028/.09441	$C_y^* - C_s^*$	-0.24091	$C_y^* - F_s$	0.02804
$F_{p_y} - C_x^*$	0.00003	$C_y^* - C_x^*$	-0.00017	$C_y^* - F_{p_x}$	-.00001/.00001
$F_{p_y} - C_y^*$	-.03989/.05505	$C_y^* - C_y^*$	.13897/.14168	$C_y^* - F_{p_y}$	.01121/.01566
$F_{p_y} - C_z^*$	-.13534/.13597	$C_y^* - C_z^*$	.04265/.13167	$C_y^* - F_{p_z}$	-.01012/.02090
$F_{p_z} - C_s^*$	.00367/.29673	$C_z^* - C_s^*$	-.07786/.15728	$C_z^* - F_s$	.00982/.05327
$F_{p_z} - C_x^*$	-.00008/.00012	$C_z^* - C_x^*$	-.00005/.00013	$C_z^* - F_{p_x}$	-.00001/.00003
$F_{p_z} - C_y^*$	-.13536/.13600	$C_z^* - C_y^*$	.04271/.12662	$C_z^* - F_{p_y}$	-.01016/.02216
$F_{p_z} - C_z^*$	0.34172	$C_z^* - C_z^*$	.03688/.08696	$C_z^* - F_{p_z}$	0.04429

(a) Valor medio absoluto= |valor medio algebraico|, salvo donde indicamos lo contrario

En las Tablas VII.36 y VII.37, informamos respectivamente las energías orbitales y las cargas netas generadas por el cálculo CNDO puro y por el esquema FSS en sus dos versiones: con  $F_{ij}$  "algebraicos" y  $F_{ij}$  "absolutos", cada conjunto de parámetros oportunamente incorporado en la F primitiva.

Para estimar los resultados arrojados, buscamos las dcm entre los valores CNDO y ambos grupos de valores FSS, tanto para las energías orbitales como para las cargas atómicas. Los resultados obtenidos se reportan en las Tablas VII.38 y VII.39, respectivamente.

En lo que a los parámetros fisicoquímicos se refiere, en esta oportunidad estimamos solamente los potenciales de ionización (Tabla VII.40) y los momentos dipolares (Tabla VII.41). Esto es así porque el método CNDO aplicado no ofrece directamente la energía del core, dato que necesitamos para computar las energías electrónica y total en el esquema FSS. No pudiendo llevar a cabo el cálculo por ahora, no disponemos lamentablemente de tales valores y por ende, no podemos efectuar una comparación general de estos dos parámetros entre los tres procesos.

Analizando entonces por partes, podemos decir con relación a las energías orbitales, que las dcm son en general superiores en su versión "algebraica" que en la "absoluta" (Tabla VII.38), tal como era de esperar. Si tomamos en cuenta las desviaciones de los 0.0. solamente, la dcm(alg) media es de  $111.67 \times 10^{-2}$ , en tanto que su análoga "absoluta" es de  $67.15 \times 10^{-2}$ . Esto nos lleva a una relación "algebraica/ absoluta" de 1.7. Para las dcm(O.D.) y las dcm(Ambos), dicha relación vale 1.8 y 1.7, respectivamente.

En lo concerniente a las cargas netas, notamos que su distribución también aquí es coherente con relación a signos y estructuras, así como también en esta ocasión no se manifiestan inversiones de signo CNDO/FSS (Tabla VII.37). Salvo para la molécula 5, las dcm(alg) son siempre mayores que las dcm(abs) (Tabla VII.39), y si tomamos sus valores promedios, tendremos  $6.48 \times 10^{-2}$  como la media(alg) y  $4.86 \times 10^{-2}$  para la media(abs). La relación entre estas dos últimas es igual a 1.3.

Pasando ahora a los potenciales de ionización, vemos en la Tabla VII.40 que los resultados no son tan dispares entre ambos procedimientos FSS. La mayor y notable diferencia se da para la molécula 5,



Tabla VII.36: Energías moleculares E, calculadas con el método CNDO/M y con el esquema FSS para las moléculas de la Fig. VII.8 (en FSS a través de  $F_{ij}$  medios absolutos y algebraicos)

Orbit. N	Molécula 1			Molécula 3		
	CNDO	Alg.	FSS Abs.	CNDO	Alg.	FSS Abs.
1	-45.0559	-45.0450	-44.9445	-46.1059	-45.7467	-44.6261
2	-41.6946	-37.1323	-41.8569	-41.7091	-40.0944	-42.0241
3	-33.5956	-34.3002	-33.7579	-39.8804	-37.1234	-40.1146
4	-31.2543	-28.7749	-31.1842	-32.4191	-32.5183	-32.3774
5	-26.1624	-25.5492	-25.5332	-30.6265	-28.5265	-30.6166
6	-24.9818	-23.4658	-24.9590	-25.7354	-24.7197	-25.3144
7	-22.6546	-21.6250	-22.4965	-24.8799	-23.6450	-24.1700
8	-19.3971	-19.5166	-19.2923	-22.4774	-21.3069	-22.2269
9	-19.3046	-19.2234	-19.2234	-20.1343	-20.4441	-19.7435
10	-19.1948	-18.3428	-18.8026	-19.2958	-19.2935	-19.2934
11	-16.7325	-16.4028	-16.7394	-19.1371	-18.4736	-18.1525
12	-15.9927	-16.1702	-15.5137	-17.1866	-17.1289	-17.2588
13	-15.5607	-14.5671	-15.0571	-16.2544	-16.0947	-16.7303
14	-14.1552	-14.1816	-14.1816	-15.9208	-15.9393	-15.9394
15	-13.3488	-12.9827	-12.4745	-15.7203	-15.5556	-15.8812
16	-12.5443	-11.2132	-12.0898	-13.8923	-13.8431	-13.9049
17	-10.1345	-10.1638	-10.1638	-13.4372	-13.4986	-13.4292
18	- 9.8239	- 9.8564	- 9.8564	-13.2704	-13.4287	-13.0998
19	- 0.8236	- 2.4566	- 0.8521	-12.0312	-10.8935	-10.3665
20	- 0.7660	- 0.8521	- 0.7909	- 9.9221	- 9.8925	- 9.8925

(continúa)

Tabla VII.36: (continuación)

Orbit. Nº	Molécula 1			Molécula 3		
	CNDO	Alg.	FSS Abs.	CNDO	Alg.	FSS Abs.
21	1.5379	- 0.7909	1.5159	- 9.4466	- 9.4610	- 9.4610
22	2.8462	1.5159	1.9769	- 0.7984	- 1.4507	- 0.7426
23	3.8033	1.6530	2.9195	- 0.6392	- 0.7426	- 0.6516
24	3.8431	3.1540	3.8531	1.5845	- 0.6516	- 0.0451
25	4.9632	4.2390	4.3164	2.9304	1.6104	1.6104
26	5.2306	4.8306	5.0489	3.8964	2.4733	3.1986
27	5.9682	5.0391	5.8636	3.9990	3.2469	3.5425
28	7.2733	5.8810	6.4076	5.0862	4.3603	4.9818
29	7.4532	7.2477	7.3117	5.4323	4.9384	5.1182
30	8.3831	7.5967	7.4738	5.5074	5.1394	5.4313
31	8.4061	7.8619	8.4794	6.4418	5.4313	5.8767
32	8.7244	8.6862	8.6697	7.3704	6.6372	6.8462
33	10.5284	10.3606	11.3862	7.4605	7.2323	7.3853
34	----	----	----	8.0431	7.5097	7.8005
35	----	----	----	8.4009	7.9216	8.1829
36	----	----	----	8.7356	8.1072	8.6779
37	----	----	----	9.2471	8.8359	9.7222
38	----	----	----	10.5971	11.0117	11.6706

(continúa)

Tabla VII.36: (continuación)

Orbit. Nº	Molécula 5			Molécula 6		
	CNDO	Alg.	FSS	CNDO	Alg.	FSS
			Abs.			Abs.
1	-45.3301	-45.6981	-47.8451	-46.4271	-46.6746	-46.7042
2	-43.1106	-41.0386	-41.9308	-44.6927	-43.5950	-43.9703
3	-39.5471	-36.8224	-38.3999	-40.8128	-40.2739	-40.2949
4	-31.9353	-31.6489	-32.0262	-39.5491	-35.6571	-36.3200
5	-31.0916	-28.8091	-30.9570	-32.5464	-32.4766	-32.1636
6	-26.3660	-25.8980	-26.9322	-28.5593	-26.9489	-28.2410
7	-24.0057	-22.9081	-25.4745	-26.1187	-25.5970	-26.1398
8	-22.3953	-21.7066	-22.7825	-25.0140	-23.0734	-24.8914
9	-19.9484	-19.5693	-19.2307	-22.4469	-21.6478	-22.6631
10	-19.2842	-19.2307	-19.1171	-20.8940	-20.8190	-20.6968
11	-19.1816	-18.4316	-18.5972	-20.4089	-20.0694	-20.4878
12	-17.6467	-16.9900	-17.0135	-19.5293	-19.5137	-19.5137
13	-16.1721	-16.5051	-16.1691	-19.2162	-19.1649	-19.1649
14	-16.1688	-16.1689	-15.7283	-18.4295	-18.1859	-18.1679
15	-15.6969	-15.4389	-14.4637	-17.4702	-17.0691	-17.2742
16	-14.0399	-14.0138	-13.9376	-16.4948	-16.2990	-16.0098
17	-13.3306	-13.3418	-13.3417	-16.0169	-16.0097	-15.6211
18	-12.7299	-13.1531	-11.9192	-15.4303	-15.2141	-14.9194
19	-12.4264	-11.0644	- 9.9130	-14.8574	-14.6147	-14.7906
20	- 9.9191	- 9.9130	- 9.5246	-13.6494	-13.3547	-13.3547

(continúa)

Tabla VII.36: (continuación)

Orbit. Nº	Molécula 5		Molécula 6	
	CNDO	$\frac{\text{Alg.}}{\text{FSS}}$ Abs.	CNDO	$\frac{\text{Alg.}}{\text{FSS}}$ Abs.
21	- 9.5083	- 9.5245 - 9.2660	-13.3875	-12.4601 -12.7572
22	- 0.7856	- 1.2140 - 0.8239	-12.1938	-12.2051 -12.0828
23	- 0.6667	- 0.8239 - 0.6614	-10.0703	- 9.9935 - 9.9935
24	1.5720	- 0.6614 1.5614	- 9.5708	- 9.5710 - 9.5710
25	2.9241	1.5614 2.5702	- 1.0232	- 1.6836 - 1.0218
26	3.8864	1.8576 3.2074	- 0.8660	- 1.0218 - 0.8369
27	3.9849	3.2376 3.6219	1.3294	- 0.8369 1.3362
28	5.1649	4.4010 4.4825	2.7223	1.3362 2.6069
29	5.2776	4.9792 5.2776	3.7167	1.6458 2.7685
30	5.7497	5.2777 5.3426	3.8801	3.0209 3.3325
31	6.0663	5.3950 5.7405	5.2225	4.4787 4.2353
32	7.2873	5.8445 6.8155	5.2999	4.7696 4.9223
33	7.4428	7.1895 7.1765	5.7444	5.2980 5.2980
34	8.1550	7.5105 7.4262	6.3560	5.6056 5.5695
35	8.4197	7.6088 8.1545	7.2944	6.4254 6.4202
36	8.6581	8.4811 8.3329	7.7249	7.2662 7.3091
37	9.1649	9.1343 9.1363	8.0893	7.5494 7.7743
38	10.5737	10.4412 9.5547	8.3967	8.1022 8.1523
39	----	-----	8.9616	8.8113 8.9285
40	----	-----	10.2954	9.9604 9.3581
41	----	-----	10.5783	10.5672 10.4468

<sup>a</sup> Los valores FSS provienen de la diagonalización directa de la F semisintética, sin sufrir ciclos iterativos.

Tabla VII.37: Cargas atómicas netas calculadas por el CNDO/M y el FSS (con  $F_{ij}$  algebraicos medios y absolutos medios) para las moléculas de la Fig.VII.8 (a)

q <sub>At.No</sub>	Molécula 1			Molécula 3		
	CNDO	Alg.	FSS Abs.	CNDO	Alg.	FSS Abs.
q <sub>1</sub>	0.1482	0.3338	0.2281	0.1192	0.2821	0.0826
q <sub>2</sub>	-0.0250	-0.1006	-0.0794	0.0907	0.0921	0.1167
q <sub>3</sub>	-0.0231	-0.0766	-0.0494	-0.0359	-0.0687	-0.0335
q <sub>4</sub>	-0.0313	-0.0306	-0.0374	-0.0251	-0.0254	-0.0288
q <sub>5</sub>	-0.0231	-0.0064	-0.0154	-0.0389	-0.0239	-0.0348
q <sub>6</sub>	-0.0251	-0.0299	-0.0059	-0.0213	-0.0416	-0.0351
q <sub>7</sub>	-0.1999	-0.3332	-0.2283	-0.2068	-0.3588	-0.1811
q <sub>8</sub>	0.0399	0.0963	0.0498	(N)-0.3760	-0.3507	-0.3748
q <sub>9</sub>	0.0345	0.0309	0.0339	0.0363	0.0345	0.0361
q <sub>10</sub>	0.0306	0.0317	0.0293	0.0322	0.0325	0.0321
q <sub>11</sub>	0.0338	0.0358	0.0345	0.0303	0.0348	0.0313
q <sub>12</sub>	0.0407	0.0489	0.0402	0.0405	0.0391	0.0343
q <sub>13</sub>	----	----	----	0.1772	0.1769	0.1773
q <sub>14</sub>	----	----	----	0.1775	0.1772	0.1776

(continúa)

Tabla VII.37: (continuación)

q At. N°	Molécula 5				Molécula 6			
	CNDO	Alg.		IFSS	CNDO	Alg.		IFSS
			Abs.				Abs.	
q 1	0.1546	0.2841	0.4060		0.1158	0.1144	0.1130	
q 2	-0.0545	-0.0655	-0.3474		0.0987	0.0492	0.0734	
q 3	0.0932	0.0413	0.0787		-0.0346	-0.0698	-0.1431	
q 4	-0.0459	-0.0376	-0.0411		0.1588	0.3682	0.2689	
q 5	-0.0147	-0.0059	-0.0139		-0.0364	-0.0533	-0.0319	
q 6	-0.0435	-0.0439	-0.0609		-0.0146	-0.0045	-0.0158	
q 7	-0.1998	-0.3382	-0.1039		-0.2062	-0.2063	-0.2066	
q 8	0.0327	0.0821	0.0075		(N)-0.3728	-0.3732	-0.3736	
q 9	(N)-0.3758	-0.3792	-0.3809		0.0462	0.0738	0.0461	
q 10	0.0333	0.0346	0.0334		(F)-0.1988	-0.3454	-0.1752	
q 11	0.0348	0.0372	0.0346		0.0402	0.0403	0.0421	
q 12	0.0379	0.0438	0.0404		0.0457	0.0493	0.0452	
q 13	0.1736	0.1734	0.1734		0.1789	0.1784	0.1786	
q 14	0.1741	0.1739	0.1739		0.1793	0.1788	0.1790	

(a) Los átomos 13 y 14 son los H del grupo -NH<sub>2</sub>, sin considerar su posición en la molécula. En cambio los Cl, F y N (entre paréntesis), adoptan la numeración del H al que reemplazan. (Ver Fig. VII.3 para la estructura modelo)

Tabla VII.38: Desviación cuadrática media de las energías orbitales de las moléculas de la Fig.VII.8 entre los resultados CNDO/M y FSS (con  $F_{ij}$  medios algebraicos y absolutos)

Moléc.	d c m x 1 0 2					
	Algebraicos			Absolutos		
	O.O. <sup>a</sup>	O.D.	Ambos	O.O.	O.D.	Ambos
1	139.39	113.83	128.40	34.31	53.80	44.25
3	99.05	89.24	94.79	58.84	65.53	61.92
5	103.27	98.05	100.96	102.09	45.36	81.73
6	104.95	94.49	100.74	73.37	54.99	66.37

<sup>a</sup> O.O.= orbitales ocupados; O.D.= orbitales desocupados; 'ambos' denota al cálculo efectuado considerando a todos los orbitales.

Tabla VII.39: Desviación cuadrática media entre los resultados CNDO/M y FSS (con  $F_{ij}$  medios algebraicos y absolutos) para las  $q_i$  de las moléculas de la Fig.VII.8

Moléc.	d c m x 10 <sup>2</sup>	
	Alg.	Abs.
1	7.32	3.08
3	6.08	1.45
5	5.44	10.67
6	7.08	4.24

Tabla VII.40: Potencial de ionización hallado con el CNDO/M y el FSS para las moléculas de la Fig.VII.8 ; error relativo al valor CNDO/M

Moléc.	P.I. (eV)			$\mathcal{E}\%$	
	CNDO	Alg.	Abs.	Alg.	Abs.
1	9.82	9.86	9.86	0.41	0.41
3	9.45	9.46	9.46	0.11	0.11
5	9.51	9.52	9.27	0.11	2.52
6	9.57	9.57	9.57	0.00	0.00
error promedio				0.16	0.76

Tabla VII.41: Momento dipolar determinado por los CNDO/M y FSS para las moléculas de la Fig.VII.8 ; error relativo al valor CNDO/M

Moléc.	$\mu$ (Debye)			$\mathcal{E}\%$	
	CNDO	Alg.	Abs.	Alg.	Abs.
1	1.72	2.02	1.59	17.44	7.56
3	0.46	1.22	0.45	165.22	2.17
5	1.48	1.91	1.29	29.05	12.84
6	1.28	1.68	0.94	31.25	26.56
error promedio				60.74	12.28

siendo su error el que determina que, en promedio, el  $\mathcal{E}\%$  sea superior para los P.I.(abs) que para los P.I.(alg). La relación "algebraico/ absoluto" es de 0.2 en este caso.

Por último, al referirnos a los  $\mu$  volvemos a comprobar en la Tabla VII.41, que los  $\mathcal{E}\%$ (alg) son sistemáticamente más altos que los  $\mathcal{E}\%$ (abs). Esta vez, hasta la molécula 5 se ajusta a dicha tendencia. La relación  $\mathcal{E}\%$ (alg)/  $\mathcal{E}\%$ (abs) se aproxima a 5 .

Resumiendo, los peores resultados se obtuvieron precisamente para los  $\mu$  (lo cual también sucedió en nuestros estudios precedentes)



y los mejores para los P.I. . El resto de los parámetros empeora unas 1.5 veces aproximadamente, al proceder de acuerdo con la forma descuidada que describimos al principio de esta sección.

### VII-3.d Una prueba con el método MINDO/3

A los meros fines de establecer tendencias intermetódicas en lo que respecta a la transferibilidad, hicimos un análisis equivalente a la línea general seguida hasta ahora, pero aplicando esta vez el método MINDO/3 a las mismas moléculas de la Fig.VII.8. Concretamente, tras calcular cada estructura con la técnica S.E., procedimos de acuerdo con lo repetidamente descrito, utilizando exclusivamente  $F_{ij}$  medios absolutos y las mismas geometrías constantes que empleáramos en los estudios preliminares efectuados con el MNDO (secc.VII-3.a). Los  $F_{ij}$  obtenidos por promediación "absoluta" se hallan detallados en la Tabla VII.42, mientras que en las Tablas VII.43 y VII.44 se pueden consultar las energías orbitales y las cargas netas que arrojan ambos procesos, el MINDO/3 puro y el esquema FSS. Las dcm correspondientes a estos dos grupos de datos, se hallan reportados en la Tabla VII.45.

En lo referente a las energías orbitales, sólo manifestaremos aquí que los valores promediados de las dcm  $\times 10^2$  son, 20.28 para O.O., 39.77 para O.D. y 30.37 para 'ambos'. En la siguiente sección podremos comentar estos guarismos en el contexto de los valores análogos determinados por los otros métodos.

Para las cargas por su parte, podemos señalar que obtuvimos una llamativa distribución de los signos para la molécula 3. Nos llama la atención que los pares atómicos 3-9 y 5-11 presenten el mismo signo en el caso del cálculo MINDO/3 puro y que a ellos se suma luego el par 2-8 en el esquema FSS, debido a una inversión MINDO/FSS que tiene lugar en el átomo 2. No es sin embargo ésta, la única inversión que se origina con el proceso de semisíntesis. Así, idéntico camino siguen el átomo 9 de la molécula 1 y los átomos 2 y 9 de la molécula 6. La dcm media para las cargas por su lado, llega a casi  $3 \times 10^{-2}$ .

En las Tablas VII.46 y VII.47 exponemos los acostumbrados parámetros fisicoquímicos: energías total y electrónica en la primera, y potenciales de ionización y momentos dipolares en la segunda. En gene-

Tabla VII.42: Valores absolutos medios de los  $F_{ij}$  calculados con el MINDO/3 para el  $^*F$  y sus vecinos  $C^\alpha$ ,  $C^\beta$  y  $H^\gamma$  para las moléculas de la Fig. VII.8 (a)

Orbitales interact.	$F_{ij}(u.a.)$	Orbitales interact.	$F_{ij}(u.a.)$	Orbitales interact.	$F_{ij}(u.a.)$
$F_s - F_s$	1.34833	$C_s^\alpha - C_s^\alpha$	0.60706	$C_s^\beta - C_s^\beta$	0.60256
$F_s - F_{p_x}$	0.00341	$C_s^\alpha - C_s^\alpha p_x$	0.00371	$C_s^\beta - C_s^\beta p_x$	0.00187
$F_s - F_{p_y}$	0.00591	$C_s^\alpha - C_s^\alpha p_y$	0.00587	$C_s^\beta - C_s^\beta p_y$	0.00138
$F_s - F_{p_z}$	----	$C_s^\alpha - C_s^\alpha p_z$	0.00003	$C_s^\beta - C_s^\beta p_z$	0.00002
$F_{p_x} - F_{p_x}$	0.49606	$C_{p_x}^\alpha - C_{p_x}^\alpha$	0.14039	$C_{p_x}^\beta - C_{p_x}^\beta$	0.15596
$F_{p_x} - F_{p_y}$	0.05405	$C_{p_x}^\alpha - C_{p_x}^\alpha p_y$	0.01776	$C_{p_x}^\beta - C_{p_x}^\beta p_y$	0.00129
$F_{p_x} - F_{p_z}$	0.00004	$C_{p_x}^\alpha - C_{p_x}^\alpha p_z$	0.00002	$C_{p_x}^\beta - C_{p_x}^\beta p_z$	0.00003
$F_{p_y} - F_{p_y}$	0.43360	$C_{p_y}^\alpha - C_{p_y}^\alpha$	0.11933	$C_{p_y}^\beta - C_{p_y}^\beta$	0.15571
$F_{p_y} - F_{p_z}$	0.00005	$C_{p_y}^\alpha - C_{p_y}^\alpha p_z$	0.00002	$C_{p_y}^\beta - C_{p_y}^\beta p_z$	0.00003
$F_{p_z} - F_{p_z}$	0.51868	$C_{p_z}^\alpha - C_{p_z}^\alpha$	0.15362	$C_{p_z}^\beta - C_{p_z}^\beta$	0.18773
$F_s - H^\gamma$	0.00273	$C_s^\alpha - H^\gamma$	0.03043	$C_s^\beta - H^\gamma$	0.27319
$F_{p_x} - H^\gamma$	0.01723	$C_{p_x}^\alpha - H^\gamma$	0.01986	$C_{p_x}^\beta - H^\gamma$	0.18152
$F_{p_y} - H^\gamma$	0.00704	$C_{p_y}^\alpha - H^\gamma$	0.01338	$C_{p_y}^\beta - H^\gamma$	0.15577
$F_{p_z} - H^\gamma$	----	$C_{p_z}^\alpha - H^\gamma$	0.00001	$C_{p_z}^\beta - H^\gamma$	0.00011
(continúa)					

Tabla VII.42: (continuación)

Orbitales interact.	$F_{ij}$ (u.a.)	Orbitales interact.	$F_{ij}$ (u.a.)	Orbitales interact.	$F_{ij}$ (u.a.)
$F_s - C_s^*$	0.12929	$C_s^* - C_s^*$	0.27189	$C_s^* - F_s$	0.01018
$F_s - C_{p_x}^*$	0.08975	$C_s^* - C_{p_x}^*$	0.23041	$C_s^* - F_{p_x}$	0.03223
$F_s - C_{p_y}^*$	0.15572	$C_s^* - C_{p_y}^*$	0.06194	$C_s^* - F_{p_y}$	0.03178
$F_s - C_{p_z}^*$	0.00007	$C_s^* - C_{p_z}^*$	0.00007	$C_s^* - F_{p_z}$	----
$F_{p_x} - C_s^*$	0.12789	$C_{p_x}^* - C_s^*$	0.22608	$C_{p_x}^* - F_s$	0.00917
$F_{p_x} - C_{p_x}^*$	0.02914	$C_{p_x}^* - C_{p_x}^*$	0.15114	$C_{p_x}^* - F_{p_x}$	0.02204
$F_{p_x} - C_{p_y}^*$	0.13334	$C_{p_x}^* - C_{p_y}^*$	0.03395	$C_{p_x}^* - F_{p_y}$	0.01492
$F_{p_x} - C_{p_z}^*$	0.00004	$C_{p_x}^* - C_{p_z}^*$	0.00007	$C_{p_x}^* - F_{p_z}$	----
$F_{p_y} - C_s^*$	0.22194	$C_{p_y}^* - C_s^*$	0.05903	$C_{p_y}^* - F_s$	0.00789
$F_{p_y} - C_{p_x}^*$	0.13347	$C_{p_y}^* - C_{p_x}^*$	0.03872	$C_{p_y}^* - F_{p_x}$	0.02124
$F_{p_y} - C_{p_y}^*$	0.12518	$C_{p_y}^* - C_{p_y}^*$	0.10197	$C_{p_y}^* - F_{p_y}$	0.01088
$F_{p_y} - C_{p_z}^*$	0.00009	$C_{p_y}^* - C_{p_z}^*$	0.00007	$C_{p_y}^* - F_{p_z}$	----
$F_{p_z} - C_s^*$	0.00011	$C_{p_z}^* - C_s^*$	0.00004	$C_{p_z}^* - F_s$	----
$F_{p_z} - C_{p_x}^*$	0.00006	$C_{p_z}^* - C_{p_x}^*$	0.00006	$C_{p_z}^* - F_{p_x}$	0.00001
$F_{p_z} - C_{p_y}^*$	0.00014	$C_{p_z}^* - C_{p_y}^*$	0.00008	$C_{p_z}^* - F_{p_y}$	0.00003
$F_{p_z} - C_{p_z}^*$	0.12444	$C_{p_z}^* - C_{p_z}^*$	0.16097	$C_{p_z}^* - F_{p_z}$	0.00032

(a) Al transferir, deberán respetarse los signos de los  $F_{ij}$  originales

Tabla VII.43 : Energías moleculares  $E_i$  calculadas con el método MINDO/3 y con el esquema FSS para las moléculas de la Fig. VII.8

Orbit. Nº	Molécula 1		Molécula 3		Molécula 5		Molécula 6	
	MINDO	FSS (a)	MINDO	FSS	MINDO	FSS	MINDO	FSS
1	-39.6051	-39.5170	-39.6792	-39.6240	-39.6051	-39.5641	-40.3514	-40.5856
2	-37.4727	-37.3610	-37.4595	-37.3678	-37.4849	-37.4473	-38.6520	-38.5987
3	-30.0379	-30.1351	-31.2034	-31.2552	-31.2743	-31.3618	-37.1859	-36.9005
4	-29.5765	-29.4598	-29.6994	-29.7664	-29.6064	-29.5078	-31.5111	-31.7277
5	-21.9674	-21.8502	-26.3592	-26.1700	-26.4628	-26.4461	-29.8902	-29.4607
6	-21.5057	-21.5352	-21.7208	-21.6371	-21.9618	-21.8683	-26.7113	-26.7655
7	-17.1298	-16.8769	-20.9981	-20.9008	-20.8464	-20.9395	-22.0459	-22.4199
8	-15.7820	-15.8008	-16.9351	-17.0224	-16.9125	-16.7089	-21.5266	-20.3106
9	-15.5080	-15.4238	-15.9191	-15.9756	-15.8018	-15.8513	-17.0788	-16.7835
10	-15.2225	-15.2218	-15.8886	-15.8735	-15.7381	-15.8202	-16.4223	-16.4382
11	-13.3111	-13.2691	-15.1563	-14.9896	-15.2210	-15.1408	-16.3788	-16.3153
12	-13.0659	-12.7392	-13.4727	-13.5898	-13.7775	-13.7870	-15.6379	-15.5407
13	-12.7279	-12.3929	-13.3031	-13.3606	-13.4372	-13.3300	-15.5598	-15.2508
14	-12.0570	-11.8908	-13.0433	-12.8109	-13.0589	-12.3224	-14.4532	-14.6122
15	-10.8325	-10.7618	-12.0955	-12.0715	-12.1647	-12.1482	-13.6647	-13.3458
16	-10.4825	-10.2935	-12.0702	-12.0323	-11.8398	-11.8641	-13.3677	-13.2298
17	- 9.6103	- 9.6209	-11.1409	-11.1625	-11.3849	-11.3108	-13.1599	-12.7623
18	- 8.8441	- 8.8809	-10.7647	-10.8678	-10.5471	-10.3041	-11.8314	-11.7617
19	0.6095	0.8654	- 9.2928	- 9.2606	- 9.4475	- 9.5420	-11.7819	-11.5667
20	0.8746	0.8699	- 9.2390	- 9.0573	- 9.2401	- 9.2035	-11.1878	-10.3483

(continúa)

Tabla VII.43: (continuación)

Orbit. Nº	Molécula 1		Molécula 3		Molécula 5		Molécula 6	
	MINDO	FSS	MINDO	FSS	MINDO	FSS	MINDO	FSS
21	1.0673	1.0293	- 8.5748	- 8.6450	- 8.6951	- 8.7693	-11.0932	-10.0906
22	2.4062	1.7841	0.6512	0.6713	0.6840	0.9118	- 9.5600	- 9.4526
23	2.9977	2.6207	0.9235	0.8487	0.9106	0.9353	- 9.5411	- 8.9200
24	3.2749	2.9639	1.0925	1.1233	1.1236	1.0145	- 8.5105	- 8.4054
25	3.3208	3.1566	2.3027	1.9447	2.3732	1.8160	0.2073	- 1.4444
26	3.3903	3.3704	3.0629	2.8158	2.8365	2.5573	0.5317	0.2496
27	3.4016	3.5166	3.1875	3.1601	3.2848	2.8895	0.7178	0.5850
28	4.9680	3.9138	3.3340	3.2791	3.3209	3.2140	0.9324	0.6830
29	5.0994	5.1101	3.3978	3.3312	3.4070	3.2487	2.4221	1.0343
30	5.4872	5.5051	3.4467	3.5709	3.4533	3.5389	2.8429	1.3512
31	5.5030	5.6770	4.4234	4.1373	4.2495	3.8226	2.9542	2.5642
32	5.9145	5.7980	4.8025	4.4060	4.7861	4.2497	3.0425	3.1134
33	6.2086	6.3113	5.1595	5.1932	5.0543	4.9756	3.2150	3.3192
34	-----	-----	5.4222	5.3957	5.3738	5.3453	4.1601	3.6670
35	-----	-----	5.5475	5.6183	5.5608	5.6559	4.4518	4.1650
36	-----	-----	5.7841	5.8126	5.7374	5.8258	4.8295	4.4721
37	-----	-----	6.0992	6.0208	6.1046	5.9147	5.0802	5.1645
38	-----	-----	6.3172	6.1660	6.3240	6.4216	5.2580	5.3399
39	-----	-----	-----	-----	-----	-----	5.4064	5.6583
40	-----	-----	-----	-----	-----	-----	5.7739	6.8082
41	-----	-----	-----	-----	-----	-----	5.9884	7.7562

(a) Los autovalores FSS provienen de la diagonalización de F, sin sufrir ciclos iterativos

Tabla VII.44: Cargas atómicas netas calculadas por el MINDO/3 y a través del FSS para las moléculas de la Fig.VII.8 (a)

q <sub>At.</sub> Nº	Molécula 1		Molécula 3		Molécula 5		Molécula 6	
	MINDO	FSS	MINDO	FSS	MINDO	FSS	MINDO	FSS
q <sub>1</sub>	0.4731	0.5067	0.3952	0.4221	0.4993	0.5000	0.3271	0.3078
q <sub>2</sub>	-0.1499	-0.1415	0.0074	-0.0361	-0.2263	-0.1951	0.0702	-0.0436
q <sub>3</sub>	0.0704	0.0619	0.0168	0.0402	0.2085	0.1912	-0.1391	-0.1346
q <sub>4</sub>	-0.0653	-0.0689	-0.0405	-0.0418	-0.1123	-0.1122	0.4342	0.6038
q <sub>5</sub>	0.0708	0.0711	0.0399	0.0447	0.0923	0.0900	-0.1162	-0.0941
q <sub>6</sub>	-0.1507	-0.1276	-0.1229	-0.1116	-0.1801	-0.1460	-0.0584	-0.0587
q <sub>7</sub>	-0.3285	-0.3667	-0.3269	-0.3676	-0.3351	-0.3697	-0.3152	-0.3286
q <sub>8</sub>	0.0362	0.0092	(N)-0.1974	-0.1852	0.0392	0.0145	(N)-0.1997	-0.2000
q <sub>9</sub>	-0.0009	0.0069	0.0097	0.0108	(N)-0.2179	-0.2084	0.0484	-0.0164
q <sub>10</sub>	0.0094	0.0069	0.0078	0.0086	0.0187	0.0161	(F)-0.3185	-0.3150
q <sub>11</sub>	-0.0020	-0.0017	0.0003	0.0004	-0.0028	-0.0024	0.0391	0.0508
q <sub>12</sub>	0.0374	0.0435	0.0316	0.0354	0.0395	0.0458	0.0355	0.0383
q <sub>13</sub>	----	----	0.0892	0.0897	0.0878	0.0874	0.0959	0.0947
q <sub>14</sub>	----	----	0.0898	0.0903	0.0890	0.0887	0.0966	0.0954

(a) Los átomos 13 y 14 son los H del grupo -NH<sub>2</sub>, sin considerar su posición en la molécula. En cambio, los Cl, F y N (entre paréntesis), adoptan la numeración del H al que reemplazan. (Ver Fig.VII.3 para la estructura modelo)

Tabla VII.45: Desviación cuadrática media de las cargas netas y de las energías orbitales<sup>a</sup> para las moléculas de la Fig. VII.8 entre los resultados MINDO/3 y FSS

Moléc.	d c m x 10 <sup>2</sup>			
	q <sub>i</sub>	E <sub>O.O.</sub>	E <sub>O.D.</sub>	E <sub>ambos</sub>
1	1.85	15.27	35.59	26.51
3	1.92	10.52	17.07	13.84
5	2.23	18.65	26.48	22.49
6	5.80	36.69	79.94	58.63

<sup>a</sup> O.O.= orbitales ocupados; O.D.= orbitales desocupados; 'ambos' denota el cálculo efectuado considerando todos los orbitales.

ral, observamos que se da cierto nivel uniforme en los  $\mathcal{E}\%$ , pero aparecen dos valores superiores, ambos referidos a la molécula 6: ellos son el P.I. y el  $\mu$ . Con respecto al primero un aspecto llamativo es que, según puede apreciarse en la Tabla VII.43, justamente se produce una inversión de signo en el LUMO de la mencionada molécula. Otro aspecto llamativo es que, por lo que queda reflejado en la Tabla VII.45, la dcm(O.D.) correspondiente a esta misma molécula, es notablemente superior a las dcm análogas en las otras moléculas restantes. Ya anteriormente (secc.VII-3.a/pág.217), nos vimos obligados a hacer alusión a la posición vulnerable del P.I., en su calidad de evaluador de la frontera entre los dos tipos de orbitales (O.O. y O.D.), cuyas dcm pueden ser tan dispares a veces.

En cuanto al momento dipolar, bien desearíamos que los valores  $\mu(I)$  y  $\mu(II)$  de la Tabla VII.47 pudieran ser permutados, pero esto desafortunadamente no es posible y así el  $\mathcal{E}\%$  llega al valor que en esa tabla puede apreciarse. Pensamos que la doble inversión de signos que se da en esta molécula y de la cual hablamos poco antes, puede muy bien ser responsable de ese 147% de error, hasta ahora sólo superado en el estudio CNDO/M con  $F_{ij}$  algebraicos. Si se observa la nueva distribución de cargas, se puede comprobar que el ala derecha de la estructura, esto es la línea definida por los átomos 8-2-3-9, queda en su totalidad cargada negativamente, sin que haya compensación de ese efecto sobre la línea simétricamente opuesta (átomos 12-6-5-11) de la molécula.

Tabla VII.46: Energías total y electrónica calculadas con el método MINDO/3 y el esquema FSS para las moléculas de la Fig.VII.8

Moléc.	E <sub>t</sub> (eV)		E <sub>e</sub> (eV)	
	MINDO/3	FSS	MINDO/3	FSS
1	-1311.75	-1189.59	-4460.37	-4338.20
3	-1517.71	-1386.21	-5713.21	-5581.71
5	-1517.64	-1386.00	-5640.11	-5508.47
6	-1980.79	-1820.00	-7201.25	-7040.46
e r r o r	p r o m e d i o		2.40	

(a) Error relativo al valor MINDO/3

Tabla VII.47: Potencial de ionización y momento dipolar hallados con el método MINDO/3 y el esquema FSS para las moléculas de la Fig.VII.8

Moléc.	P. I. (eV)		$\mu$ (Debye)	
	MINDO/3	FSS	(I) MINDO/3	(II) FSS
1	8.84	8.88	1.53	1.82
3	8.57	8.64	0.88	1.27
5	8.70	8.77	0.90	1.79
6	8.51	8.41	1.81	0.70
e r r o r	p r o m e d i o		52.98	

<sup>a</sup> Error relativo al valor MINDO/3

<sup>b</sup>  $\mu$ (I) y  $\mu$ (II) se hallaron con las  $q_i$  del MINDO/3;  $\mu$ (II) y  $\mu$ (FSS) se obtuvieron con un algoritmo independiente.



la. Más aún, con el FSS la carga negativa neta sobre el ala izquierda, disminuye de -0.1000 á -0.0637 (ignorando los H amínicos); la de la derecha, aumenta de -0.2202 á -0.3946.

Como vemos, los resultados generales obtenidos con el MINDO/3, no pueden tildarse de excelentes, contrariando de alguna manera lo concluido por Bán y col. (secc.VII-2), para quienes el MINDO/1 ofrecía las mayores expectativas de transferibilidad. Sin embargo, debemos remarcar que a esta calidad de resultados obtenida, también pudo haber contribuido la no muy feliz selección de moléculas que hemos hecho. Las estructuras anilínicas vienen causándonos diversos inconvenientes, los que fueron sucesivamente puestos en relieve y comentados, durante la exposición de las varias etapas de nuestra tarea en esta segunda parte. Continuamos sin embargo trabajando con tales estructuras, por dos motivos: uno, porque el Cl no siempre puede ser tratado por todos los métodos S.E. y otro, descartado el átomo conflictivo, sólo nos restaban las anilinas de nuestro grupo original estudiado con el MNDO, para ser analizadas por diversos métodos, con el objeto de llegar a vislumbrar algún tipo de tendencias que pudieran insinuarse. Este propósito ya lo adelantamos al comienzo de esta sección.

### VII-3.e Evaluación global de los diversos métodos

Para poder estimar la eficiencia con que cada uno de los métodos S.E. aplicados en nuestros estudios (tomando debida cuenta de todas las alternativas consideradas), es adaptable a nuestro esquema de transferencia, hemos construido un cuadro que refleja la calidad con que cada propiedad fisicoquímica, fuera calculada a través de cada uno de los procedimientos FSS que llevamos a cabo.

A fin de que los datos fueran entre sí lo más coherentes posible, tomamos exclusivamente en cuenta los valores pertenecientes a las moléculas de la Fig.VII.8, dado que sólo en su caso disponemos de casi todos los resultados requeridos. En este sentido, deberá recordarse que carecemos de algunos valores correspondientes al método CNDO/M.

Así entonces, en la Tabla VII.48 aparecen para cada uno de los esquemas FSS realizados, los promedios de cuatro valores cada vez, perteneientes aquéllos a las dcm de las energías orbitales (separadas en O.O., O.D. y 'ambos') y de las cargas, y a los E% de las energías to-

**Tabla VII.48:** Desviaciones medias, errores medios y orden de eficiencia de los diversos esquemas FSS en el cálculo de las propiedades fisicoquímicas estudiadas

Propiedad	F S S				
	MNDO		CNDO/M		MINDO/3
	(g.c.)	(g.o.)	(Alg)	(Abs)	
dcm(0.0.) { prom. x 10 <sup>2</sup> posición (*)	17.66 I	33.45 III	111.67 V	67.15 IV	20.28 II
dcm(0.D.) { prom. x 10 <sup>2</sup> posición	34.14 I	85.05 IV	98.90 V	54.92 III	39.77 II
dcm(ambos) { prom. x 10 <sup>2</sup> posición	26.62 I	61.52 III	106.22 V	63.57 IV	30.37 II
dcm(q <sub>i</sub> ) { prom. x 10 <sup>2</sup> posición	1.91 I	3.83 III	6.48 V	4.86 IV	2.95 II
E % (E <sub>t</sub> ) { promedio posición	9.27 III	9.11 II	---	---	8.69 I
E % (E <sub>e</sub> ) { promedio posición	2.52 III	2.49 II	---	---	2.40 I
E % (PI) { promedio posición	0.97 V	0.73 II	0.16 I	0.76 III	0.81 IV
E % (μ) { promedio posición	29.13 II	31.70 III	60.74 V	12.28 I	52.98 IV

(\*) posición referida a un orden de I á V, con relación a la eficiencia con que el esquema FSS determina esa propiedad

tal y electrónica, del potencial de ionización y del momento dipolar. En todos los casos, dichos promedios miden la calidad con que fuera de terminada la propiedad en cuestión, cuando se compara los valores FSS con los arrojados por el cálculo S.E. puro, del que luego se generara ese mismo esquema FSS (por ejemplo, MNDO y FSS(MNDO)). Sin embargo, podrá notarse que en cada propiedad incluimos asimismo un valor "posición". A través de éste pretendemos reflejar qué orden de eficiencia presenta ese esquema FSS para el cálculo de la propiedad que nos atañe, cuando se establecen comparaciones con las eficiencias de los otros procedimientos FSS para ese mismo cálculo. Finalmente, el FSS que haya acumulado las mejores posiciones en el cómputo de la mayoría de las propiedades fisicoquímicas, será el que habrá sido generado por el método S.E. que mejor se haya adaptado a nuestro esquema de transferibilidad. Esto, como se verá oportunamente, se desprenderá de la Tabla VII.49.

Debemos aclarar que, dado que en el estudio efectuado con el MNDO incluyendo optimización de geometrías no calculamos la molécula 1, hemos transferido los correspondientes valores FSS(MNDO/g.c.) para las promediaciones a realizar en el FSS(MNDO/g.o.), basándonos para ello en dos estimaciones. En primer término, recordemos que en el MNDO(g.c.), la estructura base utilizada para todas las moléculas, provino de la optimización de la geometría de la molécula 1 precisamente, con el mismo método MNDO. Luego, la única fuente actual posible de alteración de los resultados MNDO, provendría solamente de la utilización de la nueva familia de  $F_{ij}$ -parámetros, dado que cualquier alteración debida a un cambio de geometría puede descartarse. En este sentido, asumimos entonces que los cambios en los valores FSS(MNDO/g.o.), no diferirían mucho de los ocurridos en el proceso FSS(MNDO/g.c.).

En segundo término, hicimos también unas pruebas de estimación de los valores FSS(MNDO/g.o.) para la molécula 1, evaluando los factores multiplicativos que pudieran relacionar los resultados de ambas familias, esto es las que involucran geometrías optimizadas y las de geometrías constantes. En todos los casos los valores determinados para la molécula 1 a través de este camino, si bien pudieron diferir de los directamente transferidos desde FSS(MNDO/g.c.), nunca alcanzaron a alterar el orden en eficiencia intermetódica que le cupo al cálculo FSS(MNDO/g.o.), con excepción hecha de las cargas netas. En este único caso, la actual posición III (ver Tabla VII.48) del FSS(MNDO/g.o.),

debería permutarse con la actual posición IV del FSS(CNDO/M;Abs). Para todas las demás propiedades las posiciones presentes se mantendrían intactas.

Tabla VII.49: Número de propiedades fisicoquímicas que en cada método FSS se determinaron con la eficiencia de orden indicado

Orden <sup>(a)</sup>	Nº de propiedades en el cálculo FSS[*]				
	*MNDO		*CNDO/M		*MINDO/3
	g.c.	g.o.	Alg	Abs	
I	4	-	1	1	2
II	1	3	-	-	4
III	2	4	-	2	-
IV	-	1	-	3	2
V	1	-	5	-	-
Orden <sup>(b)</sup> global	(I)	(III)	(V)	(IV)	(II)

- (a) De acuerdo con el orden intermetódico parcial establecido para cada propiedad, según Tabla VII.48/'posición'.
- (b) Definido en función de los máximos en esta tabla.

Ahora bien, yendo a nuestro principal propósito en este momento y tras analizar lo reportado en la Tabla VII.49, donde exponemos para cuántas propiedades fisicoquímicas cada FSS ha sido el primero en eficiencia de cálculo, el segundo y así sucesivamente, la conclusión que podemos extraer es la siguiente: el método S.E. que mejor se adapta a nuestro esquema de transferencia propuesto, es el método MNDO (g.c.). Le siguen en calidad el MINDO/3, el MNDO(g.o.), el CNDO/M (Abs) y finalmente el CNDO/M(Alg). Si bien es cierto que, como ya recordamos, nos faltan dos parámetros FSS(CNDO/M), observando atentamente la tabla citada podrá notarse que las posiciones están claramente definidas, independientemente de una o dos unidades que pudieran sumarse a cualquier elemento de las columnas pertenecientes al CNDO/M.

Sin embargo y desde otro punto de vista, olvidándonos de que la muestra de moléculas es muy pequeña y que además las estructuras elegidas son discutibles, el orden objetivo que proponemos es MNDO(g.c.) —

MINDO/3 - CNDO/M(Abs) . Las alternativas MNDO(g.o.) y CNDO/M(Alg), pensamos, no deberán tenerse en cuenta hasta tanto se realice un estudio más exhaustivo que el hasta aquí concretado.

## CAPITULO VIII

### REVISION Y CONCLUSIONES GENERALES

En este capítulo nos referiremos estrictamente a nuestra propia labor realizada, descripta ya en sus detalles, haciendo una revisión general de la misma y de las conclusiones generales que fuimos dando en las diferentes instancias de nuestra precedente exposición.

Como indicáramos desde un principio, hemos trabajado con los esquemas S.E., limitándonos a sólo dos aspectos de todo el espectro que ellos nos ofrecen. Tales aspectos son las técnicas  $w$  (Cap.V), por un lado y la transferencia de elementos de matriz de Fock (Caps. VI y VII), por el otro.

Con relación a las primeras, en una etapa inicial (secc.V-1) concretamos la verificación numérica de las ecuaciones que dedujera Goodisman, tanto para las desviaciones de las poblaciones de los O.A. como para las energías orbitales moleculares, respecto a los valores autoconsistentes finales. Adicionalmente se extendió dicha verificación a las ecuaciones análogas obtenidas por generalización de las de Goodisman, las que abarcan el caso en que como población de partida para una siguiente iteración, se utiliza un valor promedio.

Los resultados obtenidos (Tablas V.1 á V.12), reflejan un ajuste satisfactorio entre los valores teóricos y los llamados "experimentales" (sobre todo en los últimos ciclos de cada proceso iterativo), comprobándose también la alternancia en los signos de las desviaciones en iteraciones sucesivas, de acuerdo con lo esperado.

En una segunda etapa referida a las técnicas  $w$ , estudiamos el comportamiento de la ITPOT (Técnica Omega Biparamétrica Mejorada/secc.V-2), cuando se la aplica al cálculo de momentos dipolares y de longitudes de unión (secc.V-3). El primer análisis, acompañado de una comparación general, lo efectuamos sobre hidrocarburos no bencenoides (Tabla V.13) y pudimos comprobar que los valores obtenidos superan en calidad a los determinados por el método de Hückel y la técnica  $w$  pura, siendo también comparables a los que ofrecen procedimientos autoconsistentes más elaborados.

El análisis paralelo (longitudes de unión), lo concretamos sobre hidrocarburos aromáticos utilizando dos fórmulas diferentes, en las

cuales se proponen dos dependencias distintas entre longitud de unión y orden de unión de dos centros (Tabla V.14). Las fórmulas mencionadas se deben respectivamente a Coulson y a Gastmans y col.. Los órdenes de unión fueron calculados por nosotros, a través de dos técnicas omega biparamétricas: la ITPOT (ya citada) y la TPOT (Técnica Omega Biparamétrica). En las Tablas V.15 á V.17, por otra parte, se pueden consultar los resultados de algunos análisis de calidad llevados a cabo y así, la conclusión general es que la segunda fórmula combinada con la ITPOT, es la que ofrece los resultados más confiables.

El atractivo de la ITPOT radica en que ésta ofrece sencillez, escasos requerimientos computacionales y resultados comparables a los de otros métodos más complejos.

El otro aspecto que de los métodos S.E. abordamos nosotros, fue el de la transferibilidad de los  $F_{ij}$ . El objeto final de este procedimiento, es permitir la síntesis directa de la matriz  $F$  de una estructura molecular, para poder así eludir el largo tiempo de cómputo y la considerable extensión de memoria que, en caso contrario, se requieren para evaluar complejas integrales implicadas. Para lograr ese propósito (la síntesis de la  $F$ ), es necesario contar con  $F_{ij}$ - parámetros que estén relacionados con la estructura objeto que se desea calcular. Diversas vías fueron así iniciadas por los autores, en busca de parámetros lógicos y confiables. En tal sentido, nosotros llevamos a cabo dos estudios parciales y de distinto carácter cada uno de ellos.

Por un lado, sometimos a una prueba (sin ser ésta la primera), la transferibilidad de un conjunto de elementos  $F_{ij}$  calculados en forma ab initio a partir de una base de orbitales híbridos ortogonalizados, definidos en términos de O.A. (secc. VI-2.d). Dichos  $F_{ij}$ , en realidad, constituyen el resultado de una modificación propuesta por Castro y Fernández al método original de Deplus y col. (secc.VI-2.c). Lo que nosotros concretamente hicimos, fue comprobar la correlación existente entre la energía de activación de Arrhenius y los coeficientes NBMO en radicales alquilos, cuando ocurre una sustracción hidrogénica en el alcano correspondiente, por acción de algún radical orgánico o inorgánico. Lo interesante en este proceso fue que los coeficientes NBMO que analizamos, se obtuvieron por transferencia de los parámetros bajo prueba. En otras palabras, las  $F$  de las estructuras moleculares a estudiar, eran totalmente sintéticas. Los resultados (Tabla VI.12) evidenciaron coherencia con otras observaciones antecedentes y, en lo re

ferido a la correlación, se puso de manifiesto una buena linealidad para un rango amplio de reactividades, confirmándose así una vez más, que la propuesta de Castro y Fernández aparece como una vía efectiva para el análisis de índices de reactividad de alcanos.

El estudio secüente al que nos referimos arriba (secc. VII-3), fue inspirado por una propuesta de Bán y col. (secc. VII-2) de acuerdo con la cual, al momento de armar la  $F$  de una molécula de mayor tamaño, se emplean  $F_{ij}$  obtenidos mediante cálculos S.E. efectuados sobre patrones pequeños, conteniendo éstos los mismos fragmentos o grupos funcionales que el objetivo.

En el ensayo al que hacemos alusión, tomamos una región común a todos los miembros de una familia de aromáticos homólogos, construimos a partir de los  $F_{ij}$  correspondientes a dicha región un conjunto de  $F_{ij}$  parámetros y luego reemplazamos éstos en la  $F$  de cada una de nuestras estructuras moleculares. Para evaluar la influencia que los  $F_{ij}$  espúreos presentes pudiera desencadenar en cálculos de diversa índole, computamos algunos parámetros fisicoquímicos comunes, tales como las energías electrónica y total, potenciales de ionización, momentos dipolares, cargas netas sobre los átomos y energías orbitales.

Esta forma general de proceder que acabamos de describir y a la que denominamos transferencia intragrupal, fue reiterada empleando distintos métodos S.E. para el cálculo de los  $F_{ij}$ . Dichos métodos fueron sucesivamente, el MNDO (seccs. VII-3.a y VII-3.b), el CNDO/M en su opción CNDO/S (secc. VII-3.c) y el MINDO/3 (secc. VII-3.d).

En ocasión de los dos primeros métodos, se hicieron pruebas adicionales al proponer algunas alternativas. Así al trabajar con el MNDO, por ejemplo, se investigaron otras dos situaciones, además de la de transferencia intragrupal. En una, se aplicaron los  $F_{ij}$ -parámetros generados con esta técnica S.E., a una nueva familia de aromáticos estructuralmente relacionados a los primeros (reemplazo intergrupar). En otra, se investigó la variación de resultados cuando, en lugar de utilizar geometrías fijas y constantes para todos los miembros de la familia de patrones, se emplearon geometrías optimizadas para cada una de dichas estructuras (esto fue realizado, dentro de la línea de reemplazo intragrupal).

Para el CNDO/M también trabajamos sobre los cambios provocados por el uso de parámetros  $F_{ij}$  que, en lugar de ser promedios de los valores absolutos pertenecientes a los  $F_{ij}$  análogos tomados de las molé



culas patrones, eran promedios de los correspondientes valores algebraicos. Téngase en cuenta que la primera, era la clase de  $F_{ij}$  que efectivamente aplicamos en todas las ocasiones restantes.

Finalmente, para el MINDO/3 efectuamos un cálculo convencional: geometrías fijas y constantes para las estructuras patrones y  $F_{ij}$  - parámetros /'promedios absolutos'. Lo que deseábamos en definitiva, era contar con datos para poder comparar la eficiencia de cada uno de los tres métodos S.E. aplicados, en lo que a la transferibilidad concierne.

Una evaluación detallada de los resultados que determinó el estudio con el MNDO/reemplazo intragrupal, se puede consultar en la pág. 192 y sigs. (omitiendo las tablas intermedias). Similarmente, la discusión que se ofrece para el estudio MNDO/reemplazo intergrupar, se halla entre las págs. 205-217. Como conclusión general del ciclo completo concretado con este método S.E., el cual abarca desde la generación de  $F_{ij}$ -parámetros hasta su aplicación a otras moléculas, podemos decir que, en lo referente a los parámetros fisicoquímicos menos sensibles, los errores de los que sus valores adolecen son aceptables en el nivel en que nos hemos desenvuelto. En cuanto a los parámetros que se manifestaron más vulnerables, los resultados a ellos asociados, nos permitieron elaborar algunas conjeturas sobre el origen de los puntos débiles de nuestro esquema de síntesis parcial de la F (al que simbolizamos FSS) y cómo proceder para corregirlos.

Respecto al MNDO, nos queda todavía por comentar el caso de la transferibilidad asociada con geometrías optimizadas. Haciendo una osada generalización (el grupo molecular con el que se trabajó de aquí en más fue menor en número), la tendencia general es que estos resultados FSS, o bien se mantienen con un error aproximadamente constante o empeoran unas 2.5 veces, lo cual no debe sorprendernos, dada la conocida susceptibilidad de los  $F_{ij}$  a los cambios de geometría.

En lo concerniente a la etapa FSS(CNDO/M) podemos decir que, "grosso modo", con excepción hecha de los potenciales de ionización (los que arrojaron buenos resultados), el resto de los parámetros empeora 1.5 veces aproximadamente. Esto en verdad tampoco nos sorprende, salvo gratamente en el caso de los P.I.. Justamente lo que nosotros quisimos hacer, fue evaluar la magnitud de los errores que, tanto en el estudio descrito en el párrafo anterior como aquí, se generan trabajando informalmente, como hiciéramos nosotros.

Pasando ahora a la instancia FSS(MINDO/3), encontramos que los resultados asociados presentan algunas peculiaridades (posiblemente no adjudicables al método S.E. exclusivamente), pero aún así, como veremos en seguida, su desempeño no fue tan desdeñable después de todo.

En el contexto de una evaluación de todos los métodos, a partir de las Tablas VII.48 y VII.49, se puede concluir que el orden de eficiencia establecido para los varios procedimientos FSS es: MNDO(g.c.), MINDO/3, MNDO(g.o.), CNDO/M(Abs) y CNDO/M(Alg).

Sin embargo, teniendo en cuenta que dichos resultados se generan a partir de la sola diagonalización de la  $F$  semisintética (sin iteraciones subsecuentes); que el número de moléculas estudiadas ha sido pequeño y que sus estructuras deberían ser más homogéneas para la determinación de mejores  $F_{ij}$ -parámetros; más que los parámetros físicoquímicos de control deben ser cuidadosamente seleccionados (el  $\mu$  no es una elección precisamente buena), el orden de adaptabilidad al esquema FSS que nosotros proponemos es, simplemente, MNDO, MINDO/3 y CNDO/M (en su opción CNDO/S).

REFERENCIAS

- 1) Kolos W. and Woloniewicz L. , J.Chem.Phys., 41,3674(1964)
- 2) Born M. and Oppenheimer J.R., Ann. Physik, 84,457(1927)
- 3) Schull H. and Hall G.G., Nature, Lond., 184,1559(1959)
- 4) Dirac P.A.M., "Quantum Mechanics", Oxford Univ. Press, Fair Lawn, N.J.(1958)
- 5) Mac Donald J.K.L., Phys.Rev., 43,830(1933)
- 6) Young R.H., Int.J.Quant.Chem., 6,596(1972)
- 7) Heisenberg W., Z.Physik, 43,172(1927)
- 8) Landau L. and Lifshitz E., "Quantum Mechanics, Non Relativistic Theory", Addison-Wesley, Reading, Mass.(1958)
- 9) Margenau H. and Murphy G.M., "The Mathematics of Physics and Chemistry", 2<sup>nd</sup> ed. Van Nostrand, Princeton, New Jersey (1956)
- 10) Löwdin P.O., J.Chem.Phys., 18,365(1950)
- 11) Cotton F.A., "Chemical Application of Group Theory", Wiley, New York, 2<sup>nd</sup> ed. (1970)
- 12) Mc Weeny R. and Sutcliffe B.T., "Methods of Molecular Quantum Mechanics", Academic Press, London and New York, (1969)
- 13) Steiner E., "The Determination and Interpretation of Molecular Wave Functions", Cambridge Univ. Press, Cambridge (1976)
- 14) Roothaan C.C.J., Rev. Mod. Phys., 32,179(1960)
- 15) Mc Weeny R. and Sutcliffe B.T., op.cit.
- 16) Birss F.W. and Fraga S., J.Chem.Phys., 38,2252(1963); 40,3203, 3207,3212(1964)
- 17) Berthier G., "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology" Academic Press, N.Y.(1964). Löwdin P.O. and Pullman B.(eds.)
- 18) Shirley D.A., Adv.Chem.Phys., 23,85(1973)
- 19) Davis D.W., Hollander J.M., Shirley D.A. and Thomas T.D., J.Chem. Phys. 52,3295(1970)
- 20) Koopmans T., Physica, 1,104(1933)
- 21) Laidlaw W.G. and Birss F.W., Theoret.Chim.Acta, 2,181(1964)
- 22) Birss F.W. and Laidlaw W.G., ibid., 2,186(1964)
- 23) Yoshimine M. and Mc Lean A.D., Intern.J.Quant.Chem., 1S,313(1967)
- 24) Shaefer H.F., "The Electronic Structure of Atoms and Molecules", Addison-Wesley, Reading , Mass.(1972)
- 25) Hartree D.R., "The Calculation of Atomic Structures", Wiley, New York (1957)

- 26) Froese C., J.Chem.Phys., 45,1417(1966)
- 27) Roothaan C.C.J., Rev.Mod.Phys., 23,69(1951)
- 28) Clementi E., "Tables of Atomic Functions", Special IBM Technical Report. IBM San José (1965)
- 29) Huzinaga S., Approximate Atomic Functions. Technical Report of the Division of Theoretical Chemistry, University of Alberta (1971)
- 30) Clementi E. and Raimondi D.L., J.Chem.Phys., 38,2686(1963)
- 31) Huzinaga S. and Arnau C., J.Chem.Phys., 53,451(1970)
- 32) Boys S.F., Proc.Roy.Soc., A200,542(1950)
- 33) Ransil B.J., Rev.Mod.Phys., 32,245(1960)
- 34) Huo W., J.Chem.Phys., 43,624(1965)
- 35) Huzinaga S., J.Chem.Phys., 42,1293(1965)
- 36) Steiner E. and Sykes S., Mol.Phys., 23,643(1972)
- 37) Parr R.G., "The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure", Benjamin, New York (1963)
- 38) Koutecký J., J.Chem.Phys., 47,1501(1967)
- 39) Gavin R.M., Jr. and Rice S.A., J.Chem.Phys., 60,3231(1974)
- 40) Dewar M.J.S., "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", Mc Graw-Hill, New York (1969)
- 41) Dewar M.J.S., Science, 187,1037(1975)
- 42) Freed K.F., "Theoretical Basis for Semiempirical Theories", in "Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation", Segal G.A. (Ed.), Plenum Press, New York and London (1977)
- 43) Wheland G.W. and Mann D.E., J.Chem.Phys., 17,264(1949)
- 44) Pariser R. and Parr R.G., J.Chem.Phys., 21,466(1953); 21,767(1953)
- 45) Pople J.A., Trans.Farad.Soc., 49,1375(1953)
- 46) Fischer-Hjalmars I., Adv.Quant.Chem., 2,25(1966)
- 47) Murrell J.N. and Harget A.J., "Semiempirical SCF-MO Theory of Molecules", Wiley, New York(1972)
- 48) Jug K., Theor.Chim.Acta, 14,91(1969)
- 49) Klopman G. and O'Leary B., Top.Cur.Chem., 15,477(1970)
- 50) Cade P.E. and Huo W.M., J.Chem.Phys., 47,614(1967)
- 51) Koutecký J., Hlavatý K. and Hochmann P., Theor.Chim.Acta, 3,341 (1965)
- 52) Vischer P.B. and Faglicov L., J.Chem.Phys., 52,4217(1970)
- 53) Freed K.F., Chem.Phys.Lett., a) 13,181(1972); b) 15,331(1972); c) 24,275(1974)
- 54) Freed K.F., J.Chem.Phys., 60,1765(1974)

- 55) Freed K.F., Chem.Phys., 3,463(1974)
- 56) Löwdin P.O., J.Mol.Spect., 10,12(1963); 13,326(1964); 14,112(1964)
- 57) Löwdin P.O., J.Math.Phys., 3,969(1962)
- 58) Löwdin P.O., Phys.Rev., 139,A357(1965)
- 59) Sinanoglu O., J.Chem.Phys., 36,3198(1962)
- 60) Sinanoglu O., Adv.Chem.Phys., 6,315(1964); 14,237(1969)
- 61) Kemble E.C., "The Fundamental Principles of Quantum Mechanics",  
Mc Graw-Hill, New York (1937)
- 62) Freed K.F., Ann.Rev.Phys.Chem., 22,313(1971)
- 63) des Cloiseaux J., Nucl.Phys., 20,321(1960)
- 64) Iwata S. and Freed K.F., J.Chem.Phys., 61,1500(1974)
- 65) Iwata S. and Freed K.F., Chem.Phys.Lett., 28,176(1974)
- 66) Pariser R., J.Chem.Phys., 21,568(1953)
- 67) Dunning T.H., Hosteny R.P. and Shavitt I., J.Am.Chem.Soc.,95,5067  
(1973)
- 68) Hay P.J. and Shavitt I., J.Chem.Phys., 60,2865(1974)
- 69) Iwata S. and Freed K.F., J.Chem.Phys., 65,1071(1976)
- 70) Iwata S. and Freed K.F., Chem.Phys.Lett., 38,425(1976)
- 71) Hirschfelder J.O., Brown W.B. and Epstein S.T., Adv.Quant.Chem.,  
1,256(1964)
- 72) Freed K.F., Chem.Phys., 4,80(1974)
- 73) Streitwieser A., Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists"  
John Wiley & Sons, Inc., New York, (1961)
- 74) Goodisman J., Theor.Chim.Acta, 36,117(1974)
- 75) Ettinger R., Tetrahedron, 20,2339(1964)
- 76) Castro E.A., Anal.Asoc.Quím.Arg., 64,299(1976)
- 77) Castro E.A., Can.J.Phys., 54,3242(1976)
- 78) Boyd G.V. and Singer N., Tetrahedron, 22,3383(1966)
- 79) Nishimoto K. and Forster L.S., Theor.Chim.Acta, 3,407(1965)
- 80) Barbiric D.A., Castro E.A. y Fernández F.M., Rev.Col.Quím., 11(2),  
39(1982)
- 81) Flurry R.L., Jr., "Molecular Orbital Theories of Bonding in Orga--  
nic Molecules", Marcel Dekker, New York (1968)
- 82) Mathur S.C., Singh D.C., Kumar B. and Mitra S., Int.J.Quant.Chem.,  
11,759(1977)
- 83) Castro E.A. and Fernández F.M., Rev.Roum.Chim., a)25(5),635(1981);  
b) ibid. 25(5),643(1980); c) ibid. 28,339(1983)
- 84) Hush N.S. and Pople J.A., Trans.Faraday Soc.,51,600(1955)

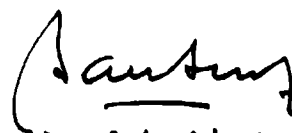
- 85) Sharma S.C., Srivastava A.K. and Krishna B., J.C.S.Faraday II, 70,168(1974)
- 86) Barbiric D.A., Castro E.A. and Fernández F.M., Rev.Col.Quím., a) 12(1),13(1983); b) ibid. 12(1),17(1983)
- 87) Ray P.R., Mukhopadhyay A.K. and Mukherjee N.G., J.Indian Chem.Soc., LVII,608(1980)
- 88) Birss F.W. and Dasgupta N.K., Can.J.Chem., 49,2840(1970)
- 89) Dasgupta A. and Dasgupta N.K., Theor.Chim.Acta, 33,177(1974)
- 90) Coulson C.A., Proc.Roy.Soc., A169,413(1939)
- 91) Goodwijn T.H., J.Chem.Soc., 4850(1960)
- 92) Cruikshank D.W.J. and Sparks R.A., Proc.Roy.Soc., A258,270(1960)
- 93) Dewar M.J.S. and Gleicher G.J., J.Am.Chem.Soc., 87,685(1965)
- 94) Gleicher G.J., J.Org.Chem., 33,3964(1968)
- 95) Gastmans J.P. and Gastmans D.F., Tetrahedron, 26,3495(1970)
- 96) Gastmans J.P. and Gastmans D.F., Bull.Soc.Chim.Belges, 81,311(1972)
- 97) Christoffersen R.E., Advan.Quant.Chem., 6,333(1972)
- 98) Orloff M.K. and Fitts D.R., J.Am.Chem.Soc., 85,3721(1963)
- 99) Leroy G. and Jaspers S., J.Chim.Phys., 64,479(1967)
- 100)Nanda D.M. and Narasimham P.T., Mol.Phys., 24,1341(1972)
- 101)Newton M.D., Boer F.P. and Lipscomb W.N., J.Am.Chem.Soc., 88, 2353(1966)
- 102)Boer F.P., Newton M.D. and Lipscomb W.N., J.Am.Chem.Soc., 88, 2361(1966)
- 103)Newton M.D., Boer F.P. and Lipscomb W.N., J.Am.Chem.Soc., 88 2367(1966)
- 104)Palke W.E. and Lipscomb W.N., J.Am.Chem.Soc., 88,2384(1966)
- 105)Hoffman R., J.Chem.Phys., 39,1397(1963)
- 106)Hoffman R. and Lipscomb W.N., J.Chem.Phys., 36,2179,3489(1962)
- 107)Mulliken R.S., J.Chim.Phys., 46,497(1949)
- 108)Wolfsberg M and Helmholtz L. J.Chem.Phys., 20,837(1952)
- 109)Boer F.P., Newton M.D. and Lipscomb W.N., Proc.Nat.Acad.Sci.U.S. 52,890(1964)
- 110)Nicholson B.J., Advan.Chem.Phys., 18,249(1970)
- 111)Ehrenson S., Theor.Chim.Acta, 10,193(1968)
- 112)Halgren T.A. and Lipscomb W.N., J.Chem.Phys., 58,1569(1973)
- 113)Boer F.P. and Turley J.W., J.Am.Chem.Soc., 89,1034(1967)
- 114)Newton M.D. and Lipscomb W.N., J.Am.Chem.Soc., 89,4261(1967)
- 115)Potenza J.A. and Poindexter E.H., J.Am.Chem.Soc., 90,6309(1968)

- 116) Lippert J.L., Hanna M.W. and Trotter P.J., J.Am.Chem.Soc., 91, 4035(1969)
- 117) Boer F.P., Shannon T.W. and Mc'Lafferty F.W., J.Am.Chem.Soc., 90, 7239(1968)
- 118) Smith K.C. and Shannon T.W., J.Chem.Phys., 51, 4633(1969)
- 119) Pugmire R.J. and Grant D.M., J.Am.Chem.Soc., 90, 4232(1968)
- 120) Bushweller C.H., Stevenson P.E., Golini J. and O'Neil J.W., J.Phys.Chem., 74, 1155(1970)
- 121) Stevens R.M., Switkes E., Laws E.A. and Lipscomb W.N., J.Am.Chem.Soc., 93, 2603(1971)
- 122) Offenhartz P., J.Am.Chem.Soc., 92, 2599(1970)
- 123) Birnstock F., Mol.Phys., 26, 343(1973)
- 124) Stevenson P.E., J.Am.Chem.Soc., 95, 54(1973)
- 125) Stevenson P.E. and Lipscomb W.N., J.Chem.Phys., 52, 5343(1970)
- 126) Stevenson P.E. and Lipscomb W.N., J.Chem.Phys., 50, 3306(1969)
- 127) Boyd D.B., Theor.Chim.Acta, 20, 273(1971)
- 128) Boyd D.B. and Lipscomb W.N., J.Chem.Phys., 46, 910(1967)
- 129) Boyd D.B. and Lipscomb W.N., J.Chem.Phys., 48, 4955(1968)
- 130) Tossell J.A. and Lipscomb W.N., J.Am.Chem.Soc., 94, 1505(1972)
- 131) Pople J.A., Beveridge D.L. and Dobosh P.A., J.Chem.Phys., 47, 2026(1967)
- 132) Eilers J.E. and Whitman D.R., J.Am.Chem.Soc., 95, 2067(1973)
- 133) O'Leary B., Duke B.J. and Eilers J.E., Adv.Quant.Chem., 9, 1(1975)
- 134) O'Leary B., Duke B.J. and Eilers J.E., Program SAMOL-QCPE, Chem. Dept. University of Indiana, Bloomington, Part of Prgm. 263(SAMOS)
- 135) Duke B.J. and O'Leary B., Proc.Atlas Computer Conference (Saunders & Brown Eds.) No 4, Sci.Res.Counc.London(1974)
- 136) Deplus A., Leroy G. and Peeters D., Theor.Chim.Acta, 36, 109(1974)
- 137) Clementi E., Davis J., J.Comput.Phys., 1, 233(1966)
- 138) Clementi E., Clementi M., Davis D.R., J.Chem.Phys., 46, 4725(1967)
- 139) Castro E.A. and Fernández F.M., Rev.Roum.Chim., 25, 455(1980)
- 140) Castro E.A. and Fernández F.M., Acta Sudam.Quím., 1, 3(1981)
- 141) Fukui K., Kato H. and Tonezawa T., Bull.Chem.Soc.Japan, 34, 422, (1961)
- 142) Fukui K., Kato H. and Tonezawa T., Bull.Chem.Soc.Japan, 34, 1111 (1961)
- 143) Fukui K., "Modern Quantum Chemistry", Part I, Sinanoglu O. Ed., Academic Press, N.Y.-London, p.73(1965)

- 144)Castro E.A., An.Asoc.Quím.Arg., 66,173(1978)
- 145)Castro E.A., Int.J.Quant.Chem., 15,355(1979)
- 146)Ruedenberg K., J.Chem.Phys., 66,375(1977)
- 147)Barbiric D.A., Castro E.A. and Fernández F.M., 79,459(1983) *J.Chem.Phys.*
- 148)Herndon W.C., Prog.Phys.Org.Chem., 9,99(1972)
- 149)Sandorfy C., Can.J.Chem., 33,1337(1955)
- 150)Fukui K., Kato H. and Tonezawa T., Bull.Chem.Soc.Japan, 35,1475  
(1962)
- 151)Fessenden R.W. and Schuler R.H., J.Chem.Phys., 39,2147(1963)
- 152)Skinner H.A. and Pritchard H.O., Trans.Far.Soc., 49,1254(1953)
- 153)Herndon W.C., J.Chem.Ed., 56,448(1979)
- 154)Hass H.B., McBee E.T. and Weber P., Ind.Eng.Chem., 27,1190(1935);  
ibid. 28,333(1936)
- 155)Klopman G., Tetrahedron, 19, Suppl.2,111(1963)
- 156)Herndon W.C., Tetrahedron Letters, 40,3801(1979)
- 157)Eilers J.E., O'Leary B., Liberles A. and Whitman D.R., J.Am.Chem.  
Soc, 97,5979(1979)
- 158)Duke B.J., Eilers J.E., Kang S., Liberles A. and O'Leary B., Int.  
J.Quant.Chem.:Quant.Biol.Symp., 2,155(1975)
- 159)Duke B.J. and O'Leary B., Chem.Phys.Lett., 20,459(1973)
- 160)Duke B.J., Eilers J.E. and O'Leary B., Chem.Phys.Lett., 32,602  
(1975)
- 161)Duke B.J., Eilers J.E. and O'Leary B., J.Chem.Soc.(Faraday II),  
70,386(1974)
- 162)Eilers J.E., O'Leary B., Duke B.J., Liberles A. and Whitman D.R.,  
J.Am.Chem.Soc., 97,131(1975)
- 163)O'Leary B., Duke B.J., Eilers J.E. and Abrahamson E.W., Nature  
(London), 246,166(1973)
- 164)Duke B., Pickering M., O'Leary B. and Eilers J.E., J.Chem.Soc.  
(Faraday II), 71,1401(1975)
- 165)Coulson C.A., Trans.Faraday Soc., 33,388(1937)
- 166>Weinstein H., Pauncz R. and Cohen M., Adv.At.Mol.Phys., 7,97(1971)
- 167)England W., Salmon L.S. and Ruedenberg K., Fortschr.Chem.Forsch.,  
23,31(1971)
- 168)Leroy G. and Peeters D., "Localisation et Délocalisation en Chimie  
Quantique" Vol.1,,Daudel R. ed., Reidel Publ., Dordrecht, Nether-  
lands (1975)
- 169)von Niessen W., J.Chem.Phys., 55,1948(1971)



- 170)Adams W.H., J.Chem.Phys., 42,4030(1965)  
171)Magnasco V. and Musso G.F., J.Chem.Phys., 54,2925(1971)  
172)Magnasco V. and Musso G.F.,Chem.Phys.Lett., 9,433(1971)  
173)Rothenburg S., J.Chem.Phys., 51,3389(1969)  
174)Rothenburg S., J.Am.Chem.Soc., 93,68(1971)  
175)Trindle C. and Sinanoglu O., J.Chem.Phys., 49,65(1968)  
176)Gordon M.S. and England W., J.Am.Chem.Soc., 94,5168(1972)  
177)Newton M.D., Switkes E. and Lipscomb W.N., J.Chem.Phys., 53,2645  
(1970)  
178)Leroy G. and Peeters D., Theor.Chim.Acta, 36,11(1974)  
179)Degand Ph., Leroy G. and Peeters D., Theor.Chim.Acta, 30,243(1973)  
180)Fink W.H., Int.J.Quant.Chem., 7,1045(1973)  
181)Magnasco V. and Perico A., J.Chem.Phys., 47,971(1967)  
182)Clarisse F., Memoire de License, Univ.Catholique de Louvain,  
Louvain (1974)  
183)Boys S.F., Rev.Mod.Phys., 32,246(1960)  
184)Duke B.J., Chem.Phys.Lett., 28,437(1974)  
185)Bán M.I., Bálint I. and Révész M., Acta Phys. et Chim. "Atilla  
University", 25,113(1979)  
186)Clack D.W., Hush N.S. and Yandle J.R., J.Chem.Phys., 57,3503(1972)  
187)Pople J.A. and Nesbet R.K., J.Chem.Phys., 22,571(1954)  
188)Lovas S., Bálint I. and Bán M.I., Acta Chim.Hung., 113(3),309  
(1983)  
189)estudios preliminares de los autores, referidos a complejos de me  
tales de transición (ver ref.185, pags.121,122)

  
D. BARRIAC